

N^o D'ORDRE :
20

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Gholam Reza RADFAR

LICENCIÉ ÈS SCIENCES.
INGÉNIEUR-CHIMISTE.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES DANS LA SÉRIE NAPHTALÉNIQUE ET DANS LES
SÉRIES DÉRIVÉES PAR HYDROGÉNATION.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ : COMPOSÉS ORGA-
NIQUES DE L'HYDROGÈNE LOURD.

Soutenues le 5 janvier 1939 devant la Commission d'examen.

JURY:

Président MM. TRUCHET, professeur.

Examineurs { QUELET, professeur.
BRUS, professeur.

BORDEAUX

IMPRIMERIE-LIBRAIRIE DELMAS

6, Place Saint-Christoly

—
1939

N° D'ORDRE :

20

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Gholam Reza RADFAR

LICENCIÉ ÈS SCIENCES.

INGÉNIEUR-CHIMISTE.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES DANS LA SÉRIE NAPHTALÉNIQUE ET DANS LES SÉRIES DÉRIVÉES PAR HYDROGÉNATION.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ : COMPOSÉS ORGANIQUES DE L'HYDROGÈNE LOURD.

Soutenues le 5 janvier 1939 devant la Commission d'examen.

JURY:

Président MM. TRUCHET, professeur.

Examineurs } QUELET, professeur.
BRUS, professeur.

BORDEAUX

IMPRIMERIE-LIBRAIRIE DELMAS

6, Place Saint-Christoly

—
1939

UNIVERSITE DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

DoyenMERCIER Physique générale.

Doyens honoraires. { PICART Membre de l'Institut: Astronomie.
DUPONT Professeur à la Faculté des Sciences de
Paris.
CHAIÑE Anatomie comparée et Embryogénie.

Professeurs hono- { BOUNHIOL.
raires DAURE Recteur de l'Académie de Caen.
DEVAUX.
DUPONT.
GUINCHANT.
PICART.
RICHARD.
CHAIÑE.



Professeurs { TROUSSET Mécanique rationnelle.
MERCIER Physique générale.
FETTAUD Zoologie et Physiologie animale.
DAGUIN Géologie et Minéralogie.
DANGEARD Botanique.
GENEVOIS Physiologie végétale et Chimie biolo-
gique.
MILLOUX Calcul infinitésimal et Analyse supé-
rieure.
TRUCHET Chimie organique.
QUELET Chimie minérale et Chimie physique.
BRUS Chimie.
BRELOT Mathématiques générales.
AVAL Anatomie comparée et Embryogénie
KASTLER Physique expérimentale.

Maîtres de confé- { MANVILLE.
rences ARRIVAUT.

Maîtres de conféren- { GLANGEAUD Minéralogie.
ces honoraires.. { ROUSSET Physique.
DUFRENOY Botanique.
WEIL Zoologie.

Maître de conféren- {
ces adjoint DE PUYMALY.

Secrétaire ARTIGUELONG.

توانا بود که دانا بود

A SA MAJESTE IMPERIALE

RESA SCHAH PAHLAVI

SOUVERAIN BIEN-AIMÉ, RÉNOVATEUR DE L'EMPIRE DE L'IRAN

A LA MEMOIRE DE MA MERE

A MON PERE

A MES PARENTS

A MON MAITRE

MONSIEUR R. TRUCHET

Professeur de Chimie organique à la Faculté des Sciences de Bordeaux.

Hommage respectueux et ma plus vive
reconnaissance.

A MES ANCIENS PROFESSEURS DE L'ECOLE DE CHIMIE

PREMIÈRE THÈSE

Recherches dans la série naphtalénique
et dans les séries dérivées par hydrogénation.

INTRODUCTION

Baeyer, en 1885, a proposé une théorie connue sous le nom de « tension de Baeyer » pour rendre compte des propriétés spéciales des cycles polyméthyléniques à 1, 2, 4, 5, etc., atomes de carbone [1].

Il admet que ces cycles ont la forme de polygones réguliers, plans dont les atomes de carbone occupent le sommet : les valences de ces atomes de carbone sont donc représentées par les côtés des polygones. Il en résulte que l'angle des valences n'est pas le même que celui déterminé par la théorie du carbone tétraédrique ($109^{\circ} 28'$) : il existe une différence plus ou moins grande (donnée par le tableau I), qui provoque une « tension interne », cause de l'instabilité de certains de ces cycles.

TABLEAU I

	(CH ₂) ₃	(CH ₂) ₄	(CH ₂) ₅	(CH ₂) ₆	(CH ₂) ₇	(CH ₂) ₈
Angle du polygone	60°	90°	108°	120°	128°34'	135°
Différence avec l'angle de valence du carbone tétraédrique ($109^{\circ}28'$)	49°28'	19°28'	1°28'	— 10°32'	— 19°6'	— 25°32'

La théorie rend compte des faits observés pour le cyclopropane, cyclobutane, cyclopentane, mais elle est en désaccord avec l'expérience pour les cycles à 6 atomes de carbone ou plus.

Pour donner une idée de ce désaccord, j'indique dans le

tableau II les chaleurs de combustion Q de ces différents carbures $(CH^2)^n$ pris à l'état gazeux, et, à la ligne suivante, la valeur $\frac{Q}{n}$ représentant la chaleur de combustion par groupe CH^2 [2]. On sait que cette dernière valeur est constante pour les dérivés de la série grasse et égale à 158 cal.-mol.

TABEAU II

CYCLE $(CH^2)^n$	$(CH^2)^3$	$(CH^2)^4$	$(CH^2)^5$	$(CH^2)^6$	$(CH^2)^7$
Chaleur de combustion	503,5	662,5	797	950	1.103
Chaleur de combustion par CH^2 .	168,5	165,5	159	158	158

On voit qu'il existe bien dans le cyclopropane et le cyclobutane une tension (c'est-à-dire une réserve d'énergie) qui apparaît lors de la destruction du cycle et qui provoque une augmentation de la chaleur de combustion par CH^2 . Pour le cyclopentane, cette tension disparaît, ce qui est en accord avec la disparition de la tension, mais elle ne réapparaît pas avec les cycles plus élevés : cyclohexane, cycloheptane, ce qui est contraire à la théorie.

Les phénomènes chimiques suivent une variation analogue : les cycles $(CH^2)^n$, dans lesquels $n = 3$ ou 4 sont instables et réagissent facilement; au contraire, les cycles où $n \geq 5$ sont stables et, par conséquent, beaucoup moins réactifs. Il y a donc un changement brusque dans la variation des propriétés à partir du cyclopentane, et la théorie des tensions, qui est satisfaisante jusqu'à ce cycle, cesse de l'être à partir du cyclohexane.

Aussi, dès 1890, Sachs [3] avait-il proposé une modification au modèle de Baeyer. Il pensait que le cyclohexane et les cycles supérieurs ne devaient pas avoir une configuration plane. Pour obéir aux directions normales des valences du carbone, les atomes devaient se placer aux sommets d'un

polygone gauche dont les angles au sommet devaient tous avoir $109^{\circ} 28'$.

La géométrie montre que l'on peut construire de tels polygones à six sommets : qu'il y a donc deux formes possibles pour cyclohexane : une forme en bateau et une forme en chaise (fig. 1).

Le passage d'une des formes en l'autre se fait moyennant une très légère déformation, si bien qu'il s'établit dès la température ordinaire un équilibre entre ces deux formes et que l'on ne peut espérer séparer — dans les conditions normales — les isomères que permettent de prévoir ces schémas.

La même théorie s'étend aux cycles en C^7 , C^8 , ..., et permet de rendre compte des propriétés chimiques et physiques



FIG. 1.

spéciales de ces cycles élevés. Ruzicka [4] a pu montrer qu'à partir du cyclododécarre $C^{12}H^{24}$ les chaînes redevenaient planes, mais en prenant la forme de polygones irréguliers : l'ensemble se compose alors de deux chaînes parallèles, en zigzag (comme dans les acides gras), réunies par deux tronçons polygonaux. Mohr [5] reprit en 1918 la théorie de Sachs et l'appliqua aux systèmes bicycliques : il fit voir que le décahydronaphtalène devait exister sous deux formes *stables* et que l'on pouvait, par conséquent, soumettre au contrôle de l'expérience la théorie qui représentait le cyclohexane comme un cycle gauche sans tension.

Considérons, en effet, une des formes de l'hexagone gauche de Sachs. Soit ABCDEF les atomes de carbone de ce cycle (fig. 2). Nous allons chercher comment peut se placer un second cycle sur le premier en se fermant sur 2 atomes de carbone contigus A et B.

On voit tout de suite qu'un second cycle peut s'adapter au premier au moyen des 2 carbones AB, soit par les valences AH, BK, soit par les valences AJ, BJ (fig. 2).

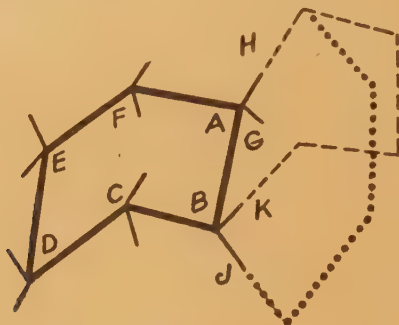


FIG. 2.

Il reste donc libre sur les carbones A et B, dans le premier cas : les valences AG-BJ, qui sont du même côté de la molécule; dans le second, les valences AG, BK, qui sont de part et d'autre de la molécule.

Par analogie avec les dérivés éthyléniques, on désigne ces formes par les noms : trans (fig. 3-a) et cis (fig. 3-b). L'autre forme du cyclohexane pourra de même donner des dérivés cis et trans.



FIG. 3.

On pourra obtenir en tout trois dérivés cis et trois dérivés trans, dont on concevra immédiatement l'existence en supposant que la formation du système bicyclique se fait par condensation, en position cis ou en position trans de deux cycles cyclohexaniques : 1^o tous deux en forme de chaise;

2° tous deux en forme de bateau; 3° l'un en forme de chaise, l'autre en forme de bateau.

Tous ces dérivés seront sans tension, mais les trois dérivés cis (ou les trois dérivés trans) ne correspondent pas à trois molécules différentes.

En effet, toutes les formes cis ne diffèrent les unes des autres que par une légère rotation des carbones B et D. Comme dans le cas du cyclohexane, ces rotations peuvent se faire sans provoquer de déformations importantes de la molécule; elles ne mettent donc en jeu que de faibles quantités d'énergie.

Ces divers types de molécules se transformeront, l'une en l'autre, sous l'effet de l'agitation thermique. Les formes trans ne donnent ainsi qu'une espèce de molécule isolable : équilibre chimique entre les trois formes théoriques.

De même pour les formes cis.

Mais le passage d'une forme cis à une forme trans est un phénomène tout différent de celui que nous venons d'envisager : ce ne sont pas les mêmes valences qui entrent en jeu pour former la chaîne carbonée des dérivés cis et pour former la chaîne carbonée des dérivés trans.

Il n'y a pas possibilité de passer de l'un à l'autre de ces dérivés sans modifier complètement l'arrangement des liaisons dans les molécules : les deux formes cis et trans correspondent donc à deux types de molécules que nous pouvons espérer isoler.

Les prédictions de Mohr ont été vérifiées par Hückel [6] et Zelinski [7], qui ont pu isoler deux décahydronaphtalènes, deux décahydro α (ou β)-naphtols, etc.

Ces dérivés présentent un intérêt théorique indéniable; je me suis proposé de les étudier au moyen des méthodes physiques modernes : effet Raman et moment dipolaire.

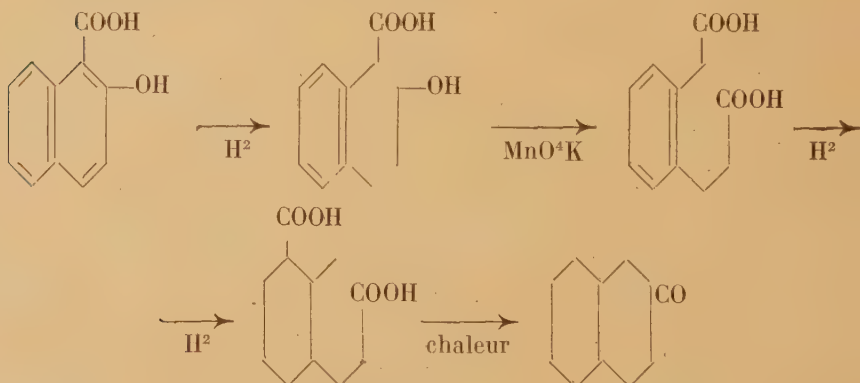
La première question qui se posait était donc de préparer ces dérivés; deux voies s'offraient à moi :

a) l'hydrogénation des dérivés naphtaléniques;

b) la synthèse à partir de dérivés cyclohexaniques par fermeture d'un second cycle en position ortho sur le premier.

C'est la première méthode qui a retenu particulièrement mon attention; l'emploi du nickel Raney s'est répandu dans les laboratoires depuis quelques années. C'est un catalyseur doué d'une grande activité, facile à préparer et surtout facile à conserver. Lorsque j'ai commencé ce travail (1936), les publications relatives à son emploi étaient encore peu nombreuses, mais déjà, grâce aux recherches de M. Paul et de ses élèves [8], de Délépine et Moreau [9], de Dupont [10], on l'utilisait pour hydrogéner les doubles liaisons ($C=C$; $C=O$) ou les triples liaisons ($C\equiv C$, $C\equiv N$). Depuis, de nombreuses publications se sont étendues sur ses propriétés, mais je crois que M. Palfray [11] a seul indiqué son utilisation dans l'hydrogénation des dérivés naphthaléniques. Les résultats que j'ai obtenus complètent et précisent sur bien des points ceux qu'il a indiqués.

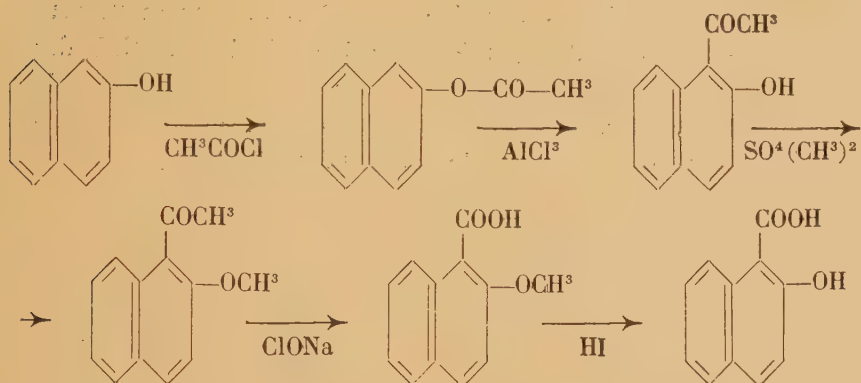
La méthode de synthèse que je me proposais d'utiliser est réservée dans le schéma suivant :



Elle utilisait donc comme matière première l'acide β -hydroxy α -naphthoïque.

La préparation de ce corps est possible par fixation d'anhydride carbonique sur le β -naphtolate de sodium, mais le pro-

duit obtenu est instable, et aussi les rendements sont-ils très faibles. J'ai donc essayé de le préparer par un autre procédé :



La dernière opération a amené un départ d'anhydride carbonique, en même temps que la libération d'iodure de méthyle. J'ai trouvé en réalité du β -naphtol. Aussi ai-je abandonné cette méthode et me bornerai-je à indiquer à la fin — sous le nom de réaction de Friess — l'ensemble des manipulations indiquées par le schéma précédent, et qui donnent toutes (sauf la dernière) de bons rendements.

Mon exposé comprendra :

- I. — Préparation du Ni Raney.
- II. — Hydrogénation de quelques doubles liaisons ($\text{R} - \text{CH} = \text{CH}^2$; $\text{C} = \text{O}$) et triples liaisons $\text{C} \equiv \text{C}$.
- III. — Hydrogénation du benzène.
- IV. — Préparation des décalines cis et trans. Spectre Raman.
- V. — Hydrogénation des naphtols- α et β . Préparation des α et β -tétralols et α et β -déalols. Spectre Raman.

VI. — Réaction de Friess.

VII. — Conclusion.

Avant d'exposer ce travail, je tiens à remercier M. R. Truchet, Professeur de chimie organique à la Faculté des sciences pour l'aide et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de mes recherches. Je lui exprime tout particulièrement ma plus vive reconnaissance.

CHAPITRE PREMIER

PREPARATION DU NICKEL RANEY

En 1927, Raney indiqua une nouvelle technique permettant d'obtenir assez aisément un nickel très actif [12]. On prépare un alliage à 50 % de nickel et 50 % d'aluminium, que l'on pulvérise, puis que l'on attaque par de la soude étendue. On obtient ainsi une poudre noire, qu'on lave à plusieurs reprises par décantation et que l'on conserve, sous l'alcool, dans des flacons soigneusement bouchés.

Divers auteurs ont modifié plus ou moins la méthode initiale. Tenant compte du diagramme de Gwyer [13], Chaussin et Milly [8] ont proposé d'abaisser la teneur en nickel à 42 %, pour avoir un alliage contenant uniquement les composés NiAl^3 et NiAl^2 .

J'ai essayé de diminuer encore la quantité de nickel et j'ai préparé des alliages à 30 % Ni, 70 % Al, donc des produits contenant une proportion importante d'eutectique, à côté de la combinaison NiAl^3 . Le catalyseur obtenu s'est révélé aussi actif que celui proposé par la méthode de Chaussin-Milly. Mais l'alliage obtenu est mou : il ne se laisse pas pulvériser au mortier. Il faut l'attaquer au tour. Il en résulte des difficultés pratiques qui m'ont amené à revenir à l'emploi des alliages à 40-50 % Ni.

La préparation de cet alliage peut se faire par aluminothermie, comme l'a fait Faucounau [14], mais j'ai préféré l'obtenir par fusion des deux constituants dans un four à gaz soufflé, permettant d'atteindre 1.400° en une demi-heure.

L'aluminium que j'ai utilisé m'a été fourni gracieusement

par « L'Aluminium Français », qui a mis à ma disposition un métal contenant 99,9 % d'Al, et un autre à 99,99 %. Je tiens à lui exprimer ici toute ma reconnaissance.

Je dois ajouter que je n'ai relevé aucune différence entre les catalyseurs préparés avec ces deux matériaux différents, ce qui n'a rien de très surprenant, puisque :

1° le nickel employé était du nickel en billes ou en cubes à 98 % seulement de Ni;

2° et que j'opérais la fusion dans un creuset en terre,

deux raisons qui risquent d'introduire des impuretés en proportion atteignant facilement 0,5 % :

La technique utilisée est la suivante :

200 g. d'aluminium sont fondus dans un creuset en terre au moyen du four dont j'ai déjà parlé. 160 g. de nickel placés dans une coupelle en terre sont mis à chauffer, pendant le temps que dure la fusion (une demi-heure), dans les gaz chauds qui s'échappent de l'appareil; puis on les maintient pendant quelques minutes au-dessus du creuset pour les porter au rouge. On les verse alors dans l'aluminium : il se produit alors une réaction qui élève la température de la masse.

On chauffe encore une demi-heure, en agitant de temps en temps avec une barre de fer, puis on coule l'alliage. La masse obtenue est pulvérisée d'abord dans un mortier, puis dans un broyeur à boulets, et tamisée au tamis n° 80.

On verse ensuite 250 g. de la poudre obtenue dans 1 litre de solution contenant 250 g. de soude. La réaction est violente et est accompagnée d'une mousse abondante. On ajoute donc la poudre par petites portions et on refroidit l'ensemble dans l'eau glacée. Il y a malgré tout entraînement de très fines gouttelettes de soude par l'hydrogène qui se dégage, et il est bon d'opérer dans un endroit bien aéré.

Lorsque toute la poudre a été versée et que la réaction s'est calmée, on chauffe au bain-marie jusqu'à cessation du dégagement gazeux. On laisse refroidir, on décante, puis

on ajoute une nouvelle solution de soude et on recommence à chauffer jusque vers 80-90°. L'attaque recommence, et, quand elle cesse, on laisse refroidir, on décante, on ajoute une troisième solution basique de composition identique aux deux premières et on fait bouillir quelques minutes.

Après refroidissement, on lave deux ou trois fois à l'eau par décantation. La poudre obtenue est filtrée sur un Büchner et lavée encore sur le filtre jusqu'à ce qu'on obtienne un filtrat neutre à la phtaléine. On déplace l'eau par l'alcool, puis on conserve le catalyseur obtenu sous ce liquide, dans des flacons soigneusement bouchés.

Le produit obtenu est encore actif au bout de plusieurs mois, mais sa capacité à hydrogéner les cycles aromatiques diminue avec le temps. Pour réussir des hydrogénations difficiles, j'ai employé un catalyseur préparé depuis peu de temps. Au contraire, lorsque je voulais saisir les termes intermédiaires, j'ai utilisé soit un catalyseur qui avait déjà servi, soit un catalyseur préparé depuis plusieurs mois.

Je n'ai pas cherché à préciser la nature de ce catalyseur. Des études récentes [15] ont montré que le produit obtenu contenait, à côté du nickel, de petites quantités de cobalt, d'aluminium, de fer, et même des traces de soufre. Enfin — et ce n'est pas le point le moins curieux — le nickel Raney contient une certaine quantité d'hydrogène, que l'on peut diviser en hydrogène combiné (qui ne peut être éliminé du catalyseur par des méthodes physiques) et hydrogène occlus, qui est éliminé quand on fait un vide poussé au-dessus du catalyseur.

L'étude de Bougault, Cattelain et Chabrier [15] a montré que ces deux types d'hydrogène diminuaient lentement au cours de la conservation du nickel Raney, et ce fait est à rapprocher de mes observations sur la diminution de l'activité du catalyseur avec le temps.

Il est donc logique de penser que les hydrures de nickel mis en évidence par ces auteurs jouent un rôle capital dans la catalyse.

REMARQUE. — On appelle d'ordinaire « catalyseur » une substance qui, introduite *en petite quantité* dans le système et maintenue avec lui à la température T, accélère la transformation $A \rightarrow B''$ (A. Job).

Dubrisay [16] précise cette définition en disant : on appelle catalyseur tout corps qui, introduit dans un système chimique dans des conditions déterminées, en modifie la vitesse d'évolution, *la quantité de ce corps étant et restant petite, tant par rapport à la masse des corps constituant initialement le système que par rapport à celle des produits de la réaction.*

Or, les conditions d'emploi du nickel Raney ne rentrent pas dans les définitions précédentes : la masse de nickel employée est toujours grande par rapport à celle du produit à hydrogéner ($1/3$ à $1/10$ de celle-ci) et comparable à la masse de l'hydrogène à fixer ou même plus grande que celle-ci.

Il n'y a donc pas catalyse suivant les définitions rappelées plus haut. Cependant, le nickel se retrouve à la fin de l'expérience dans un état comparable à son état initial, puisqu'il permet d'autres hydrogénations. D'autre part, on ne peut penser que le phénomène se ramène à une hydrogénation par l'hydrogène combiné de Bougault [15], car le volume d'hydrogène combiné (140 cm^3 par gramme de Ni) est beaucoup petit vis-à-vis de la quantité d'hydrogène fixée. Tout au plus peut-on attribuer une importance particulière (un rôle catalytique) aux hydrures de nickel ainsi mis en évidence, puisque l'activité du nickel Raney varie comme la teneur en hydrure.

Je suis donc amené à modifier légèrement le sens du mot « catalyse » pour l'appliquer aux hydrogénations par le nickel Raney. Je supprimerai dans les définitions précédentes les restrictions sur la masse, imprimées en italique. J'envisagerai donc, par la suite, comme catalyseur un corps qui, introduit dans un système chimique, en modifie la vitesse d'évolution.

Cette définition est beaucoup plus générale que les précédentes, *puisque'elle fait entrer les solvants parmi les catalyseurs*. Je l'appliquerai principalement au nickel Raney, me contentant de signaler la légère difficulté théorique que pose l'emploi de ce produit.

MODE D'EMPLOI. — Dans les hydrogénations de doubles ou de triples liaisons, on emploie le dispositif classique d'hydrogénation au noir de platine, car la réaction se fait à la température et à la pression ordinaires. La quantité de nickel employée a été, en général, de 10 g. pour 1/2 molécule de corps à hydrogéner. Le même catalyseur peut d'ailleurs servir à plusieurs opérations, quoique son activité diminue chaque fois.

Les hydrogénations de noyaux aromatiques sont, en revanche, beaucoup plus difficiles. Il faut opérer sous pression et à température élevée (100 à 140°). J'ai utilisé pour cela une bombe en acier V4A de 1/2 litre de capacité (fig. 4), dans laquelle je plaçais 50 g. environ du corps en expérience, 10 g. de catalyseur et une quantité de solvant variable avec l'expérience, mais ne dépassant pas 50 cm³. Cette bombe pouvait être placée dans un four à résistance électrique qui permettait de la chauffer. Un thermomètre, placé dans un tube plongeant à l'intérieur de la bombe, indiquait la température.

L'ensemble : bombe-four électrique, était agité d'un mouvement de va-et-vient au moyen d'un excentrique. A la fin d'une expérience, on sortait la bombe du four après complet refroidissement, on vidangeait l'hydrogène en excès, puis on recueillait le liquide au moyen d'une pipette. Le catalyseur est séparé par décantation ou filtration. Après lavage à l'alcool, il peut servir à nouveau.

L'appareil était balayé par un courant d'hydrogène, puis directement rempli avec une bouteille d'hydrogène à une pression variable avec le remplissage de celle-ci. Les résultats obtenus ont été d'autant meilleurs que la pression de

remplissage était plus élevée et je me suis efforcé de ne pas opérer avec des pressions initiales inférieures à 80 kg./cm² (à 20°).

Soit P la pression de remplissage. Le volume d'hydrogène mis en jeu, mesuré à la pression ordinaire, est de l'ordre de 0,4 P, puisque le volume restant libre est d'environ 400 cm³.

On suit la marche de l'hydrogénation au moyen d'un manomètre. Toute variation de pression $\Delta P^{\text{kg/cm}^2}$, mesurée à t° , correspondait à une absorption de $\frac{0,4 \cdot \Delta P}{1 + \alpha t}$ litres d'hydrogène, mesurés dans les conditions normales. Lorsque la quantité d'hydrogène mise en expérience n'est pas suffisante pour l'hydrogénation totale, on recharge l'appareil, après l'avoir laissé refroidir, et on recommence.

CHAPITRE II

HYDROGENATION DE CORPS A FONCTIONS SIMPLES :

ETHYLENIQUE - ACETYLENIQUE - CETONE

Ces hydrogénations se font à la température ordinaire, sous la pression atmosphérique. L'appareil utilisé est l'appareil classique des hydrogénations par les métaux précieux à froid, qui a été maintes fois décrit. Il se compose d'un agitateur portant le flacon contenant le corps en expérience, qui est relié par un tube en caoutchouc à vide à un récipient gradué où se trouve l'hydrogène.

Mon appareil avait cependant une particularité que je signale : l'agitateur était constitué par le bâti d'une machine à coudre renversée. Le flacon à agiter était fixé sur la pédale, et l'ensemble était mis en mouvement par un moteur électrique actionnant, par une courroie, la roue de la machine.

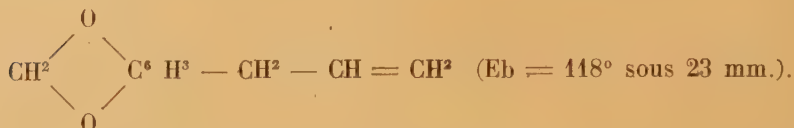
Les réservoirs à hydrogène étaient placés à côté de la fiole à catalyse, sur une planche fixée au bâti de la machine. L'ensemble forme un tout stable, transportable, et donne une agitation régulière, qui projette le liquide sur toutes les parois du flacon.

Mes expériences ont porté sur des corps faciles à se procurer, dont quelques-uns avaient déjà été étudiés par Dupont [10] ou par Délépine et Moreau [9]. Elles ont été entreprises en vue de m'assurer de l'activité de mon catalyseur. J'ai, en effet, été obligé de travailler dans une atmosphère souvent empoisonnée par l'hydrogène sulfuré, provenant des salles de travaux pratiques situées au-dessous du laboratoire de chimie organique. Il était donc à craindre que l'activité du catalyseur ne soit diminuée par ce poison. Comme on va le voir, il n'en a rien été.

1° Corps éthyléniques (fig. 5).

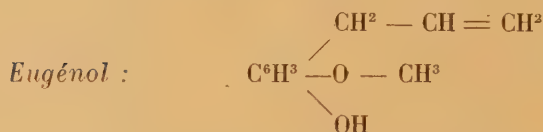
L'hydrogénation a porté sur des liaisons éthyléniques en bout de chaîne ou à l'intérieur de la chaîne. La vitesse d'hydrogénation a été à peu près la même dans les deux cas.

Safrol :



15 g. de ce corps en solution dans 20 g. d'alcool — en présence de 10 g. de catalyseur — fixent l'hydrogène à raison de 80 cm³ par minute. Dupont indique 110 cm³/min. La vitesse tombe brusquement à la fin de l'opération, qui dure 30 minutes environ (courbe I). Voici les constantes du dihydrosafrol obtenu :

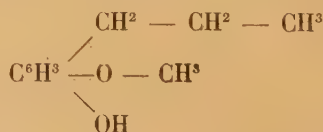
$$\begin{array}{lll} \text{Eb}_{23} = 121^\circ & n_D^{18} = 1,516 & d_0^{18} = 1,072. \\ \text{R.M.} : \text{calculée} = 46,56; & \text{trouvée} = 46,85. \end{array}$$



1/10 de molécule en solution dans 50 cm³ d'alcool, en présence de 10 g. de nickel, fixe l'hydrogène à raison de 110 cm³ par minute. Dupont indique 65 cm³/min. La vitesse de fixation commence d'abord par augmenter (de 75 cm³ à 110), reste fixe pendant la plus grande partie de l'hydrogénation et tombe très rapidement à la fin de l'opération (courbe II).

Le produit obtenu est le dihydroeugénol :

$$\begin{array}{lll} \text{Eb}_{20} = 128^\circ & n_D^{15} = 1,525 & d_0^{15} = 1,052. \\ \text{R.M.} : \text{calculée} = 48,35; & \text{trouvée} : 47,95. \end{array}$$



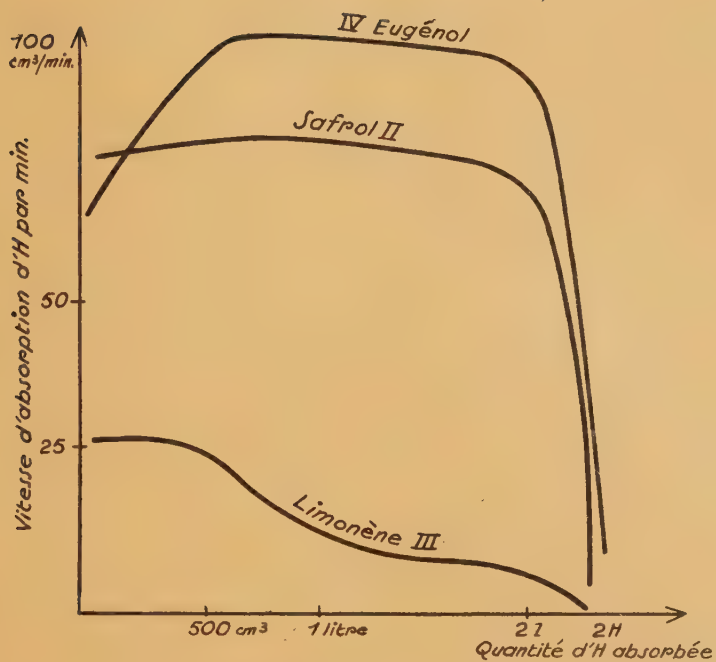


FIG. 5. — Hydrogénation de dérivés éthyléniques.

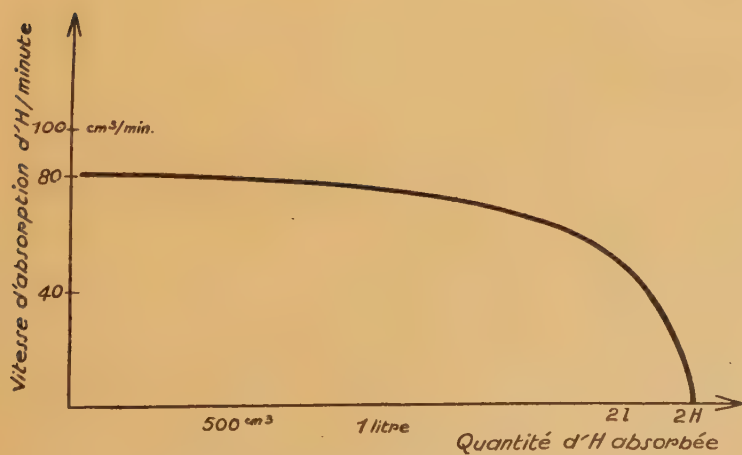


FIG. 6. — Hydrogénation de l'alcool cinnamique.

Le limonène, , qui possède deux doubles liaisons,

l'une dans le noyau, l'autre dans la chaîne latérale, s'hydrogène plus difficilement. En opérant dans les mêmes conditions que précédemment (1/10 de molécule en solution dans 50 cm³ d'alcool, en présence de 10 g. de nickel Raney), la vitesse d'hydrogénation décroît depuis le début jusqu'à la fin de l'opération de 30 cm³/min. à 0 (courbe III). Le produit obtenu est le carvomenthène, identifié par ses constantes physiques :

$$\text{Eb}_{25} = 73^{\circ} \quad n_D^{18} = 1,456 \quad d_0^{18} = 0,825,$$

et son spectre Raman.

Alcool cinnamique : $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH}$.

L'hydrogénation se poursuit à une allure très régulière (80 cm³/min.) et la vitesse ne commence à diminuer que lorsque plus des deux tiers de l'hydrogène ont été fixés (fig. 6).

On obtient l'alcool phénylpropylique :

$$\begin{aligned} &\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} : \\ \text{Eb}_{25} &= 128^{\circ} \quad n_D^{15} = 1,524 \quad d_0^{15} = 1,003. \end{aligned}$$

Alcool allylique : $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH}$.

L'hydrogénation de ce corps est particulièrement intéressante parce que Dupont a signalé que la fixation d'hydrogène, rapide au début, s'arrête rapidement, « semble-t-il, par un empoisonnement temporaire ».

Or, j'ai trouvé que l'hydrogénation des échantillons d'alcool allylique que j'avais à ma disposition s'est effectuée très régulièrement, avec une vitesse à peu près constante de 40 cm³/min. L'opération a eu lieu sur 1/2 molécule d'alcool allylique, sans solvant, en présence de 10 g. de nickel.

Donc l'arrêt de l'hydrogénation signalé par Dupont est bien dû à une impureté que contenait l'échantillon utilisé.

2° Corps acétyléniques.

Bourguel [48] a signalé en 1927 que le palladium colloïdal permettait d'hydrogéner les acétyléniques en deux temps : il y a d'abord transformation de la triple liaison en double liaison, puis, lorsque tout l'acétylénique a disparu, et à ce moment seulement, commence l'hydrogénation de l'éthylénique formé.

M. Dupont a montré que le nickel Raney se comportait à peu près de même : il a observé que lorsqu'on a fixé 2 atomes d'hydrogène par triple liaison, le produit en expérience ne contient plus qu'une faible proportion d'acétylénique.

Je me suis borné à suivre la vitesse de fixation d'hydrogène, sans chercher à isoler le carbure éthylénique intermédiaire.

Les expériences ont porté sur l'heptyne-1, $C^6H^{11} - C \equiv CH$ et l'octyne-1, $C^7H^{13} - C \equiv CH$. J'ai utilisé chaque fois $1/5$ de molécule en solution dans 50 cm³ de tétraline et en présence de 10 g. de nickel. On évite ainsi la forte élévation de température signalée par Dupont, qui complique le phénomène.

Pour l'heptyne-1, la vitesse d'hydrogénation s'est maintenue à 165 cm³/min., jusqu'à ce que l'on ait fixé 2 H par molécule, puis elle a diminué jusqu'à 140 cm³ (jusqu'à 3,8 H mol.) pour décroître très rapidement ensuite (courbe I, fig. 7).

Pour l'octyne, la vitesse est à peu près la même au début (165 cm³/min.), mais elle décroît dès que l'on a fixé 1 H, pour arriver encore à 130 cm³/min. lorsqu'il y a 3,7 H de fixé (courbe II).

Les produits obtenus sont des carbures saturés; je me suis assuré qu'ils ne contenaient plus d'acétylénique vrai (pas de réaction sur le chlorure cuivreux ammoniacal), ni d'éthylénique (ne décolorent pas le brome).

3° Cétones.

Délépine et Moreau [19] ont signalé que l'hydrogénation des cétones par le nickel Raney était accélérée en présence d'une trace d'alcali. Ils ont indiqué que l'acétone CH_3COCH_3 (10 g. dans 60 cm^3 d'alcool éthylique + 4 g. 5 de nickel) fixait l'hydrogène avec une vitesse considérable (125 $\text{cm}^3/\text{min.}$), qui passait à 150 $\text{cm}^3/\text{min.}$ quand on ajoutait 0 cm^3 1 d'une solution de soude à 400 g. par litre.

Mes résultats sont entièrement différents : l'acétone que j'ai utilisé ne fixe l'hydrogène qu'avec une très faible vitesse et l'addition de soude diminue plutôt la vitesse qu'elle ne l'augmente. J'ai donc pensé que mon produit était impur, et je l'ai purifié par ébullition sur le permanganate. Le produit distillé, qui avait des constantes physiques correctes, m'a donné le même résultat : hydrogénation lente, que l'addition de soude ralentit.

Mon catalyseur ne peut être mis en cause pour expliquer la différence entre mes résultats et ceux des auteurs précédents, puisqu'il m'a permis d'hydrogéner les éthyléniques et les acétyléniques avec des vitesses comparables à celles indiquées par d'autres auteurs.

Au contraire, j'ai trouvé avec l'acétophénone des résultats analogues à ceux de Délépine et Moreau; 15 g. de cétone en solution dans l'alcool (50 cm^3) en présence de 10 g. de nickel. ayant déjà servi sans succès pour hydrogéner l'acétone, fixent l'hydrogène avec une vitesse initiale de 40 $\text{cm}^3/\text{min.}$ Cette vitesse décroît assez rapidement et tombe à 20 $\text{cm}^3/\text{min.}$ L'addition, à ce moment, de 1 cm^3 de soude 10 N fait monter la vitesse à 90 $\text{cm}^3/\text{min.}$, où elle se maintient jusqu'à la fin de la réaction (fig. 7). On isole le phényl-méthyl-carbinol :

$$\text{Eb}_{20} = 98-99^\circ \quad n_D^{16} = 1,526 \quad d_4^{16} = 1,014.$$

En résumé, le catalyseur que j'ai préparé et conservé au laboratoire a une activité comparable à celle signalée par les

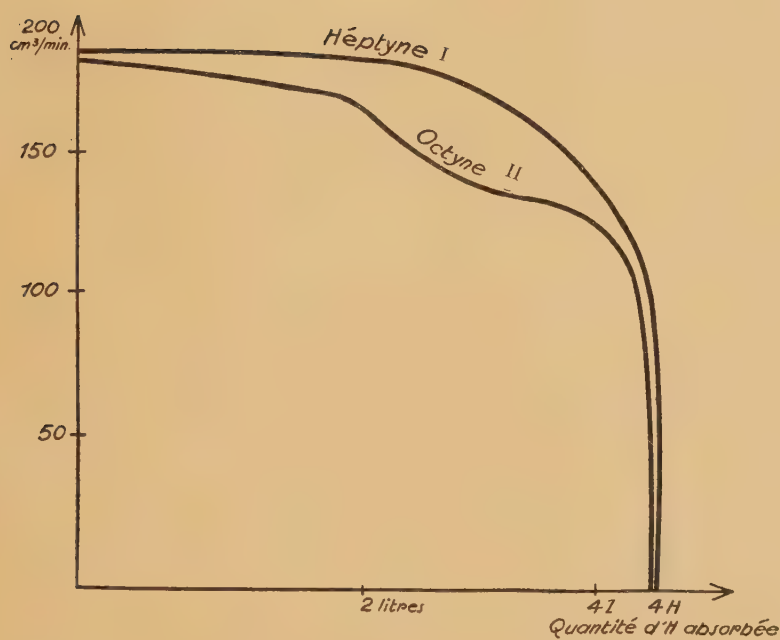


FIG. 7. — Hydrogénation des carbures acétyléniques.

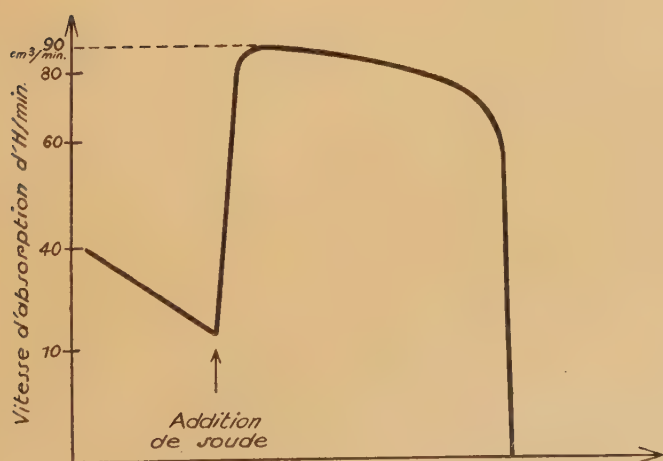


FIG. 8. — Hydrogénation de l'acétophénone.

auteurs qui ont déjà travaillé la question. Si j'ai enregistré un échec dans le cas de l'acétone (et il semble que cet échec soit dû à une question d'alcalinité trop forte), j'ai, en revanche, réussi à hydrogéner facilement l'alcool allylique. Donc, la quantité non négligeable d'hydrogène sulfuré que j'ai plusieurs fois par semaine dans l'atmosphère n'influe pas sur l'activité du nickel Raney : je peux aborder l'étude d'hydrogénations plus difficiles.

CHAPITRE III

HYDROGENATION DU BENZENE

On sait combien l'hydrogénation du benzène est difficile à réaliser. Je rappellerai seulement pour mémoire que cette hydrogénation, réalisée pour la première fois par l'acide iodhydrique en tube scellé [20], est obtenue actuellement par catalyse, soit en milieu gazeux dès 70° (mais elle n'est rapide qu'à 170°), en présence de nickel réduit [21], soit en milieu liquide, à la température ordinaire et à la pression ordinaire en présence de métaux précieux (noir de platine, par exemple [22-23]).

J'ai essayé d'hydrogéner le benzène par le nickel Raney, en opérant sous pression et à température assez élevée : 140 kg./cm² et 130°. Je me suis servi pour cela de l'appareil déjà décrit. J'ai opéré sur 60 g. de benzène — 10 g. de Ni — en commençant l'hydrogénation sous une pression de 140 kg./cm² d'hydrogène.

La fixation d'hydrogène indiquée par le manomètre est lente. Aussi ai-je laissé marcher l'appareil pendant 24 heures, puis je l'ai rechargé d'hydrogène en prélevant une petite quantité de liquide pour suivre la marche de l'hydrogénation par la variation de l'indice de réfraction (tableau III).

TABLEAU III.

INDICE	TEMPS DE FONCTIONNEMENT
$n = 1,500$	0 heure.
$n_D^{17} = 1,477$	3 heures.
$n_D^{18} = 1,464$	9 heures.
$n_D^{18} = 1,454$	17 heures.
$n_D^{18} = 1,446$	22 heures.
$n_D^{18} = 1,430$	38 heures.

On voit que l'hydrogénation se produit de manière régulière mais très lentement : il ne faut pas moins de 38 heures pour qu'on puisse considérer la réaction comme achevée.

Le produit obtenu donne à la distillation une fraction de tête passant à 65-67° (5 g.), le reste distillant à 80-81°. Ce produit a un indice légèrement trop élevé, $n_D^{18} = 1,430$ au lieu de $n_D^{18} = 1,429$. Je l'ai purifié par agitations avec l'acide sulfurique fumant. Après trois traitements de ce genre, le corps obtenu était du cyclohexane pur :

$$E_b = 81^\circ \quad d^{16} = 0,781 \quad n_D^{16} = 1,429.$$

Les auteurs indiquent :

$$E_b = 81^\circ \quad d = 0,7791 \quad n = 1,4290.$$

Le spectre Raman est le suivant :

CABANNES	RADFAR	RAIE EXCITATRICE	CABANNES	RADFAR	RAIE EXCITATRICE
380	382	e	4344	4350	e
425	430	e	4442	4450 F	e
695			2628		
801	802 F	e f	2662		
992			2694		
1028	1030 F	e	2853	2860 F	e f g
1158	1160 F	e	2887		
1266	1268 F	e f	2922	2935 F	e
			2935	large	

Ce spectre a été obtenu avec un écran jaune sur la lumière incidente, d'où le petit nombre de raies de nombre d'onde supérieur à 2000 (raies de l'hydrogène).

Donc, l'hydrogénation du benzène peut se faire en présence de nickel Raney, mais l'opération est longue à 130°.

CHAPITRE IV

HYDROGENATION DU NAPHTALENE

Préparation des décalines cis et trans.

Spectre Raman.

L'hydrogénation du naphthalène est plus facile à réaliser que celle du benzène. De plus, alors que dans le cas du benzène on arrive directement au produit saturé, le cyclohexane, sans saisir d'intermédiaire (dihydro ou tétrahydrobenzène), dans le cas du naphthalène on peut préparer toute une série de corps plus ou moins hydrogénés.

Bamberger [24], par action de l'hydrogène naissant, a préparé le Δ^2 dihydronaphtalène



Cette hydrogénation se fait probablement par l'intermédiaire d'un composé organo-métallique, car Wooster et Smith [25] ont montré que l'hydrogénation du naphthalène par les métaux alcalins, au sein de l'ammoniac liquide, se faisait par l'intermédiaire d'un produit d'addition. Voir encore Schlenk et Bergmann [26].



Ce dihydronaphtalène s'isomérise par chauffage avec l'alcoolate de sodium en Δ^2 dihydronaphtalène et s'hydrogène par le sodium et l'alcool en tétraline.



A partir de ce moment, l'hydrogénation devient difficile, le noyau non saturé qui reste dans la molécule se comporte comme un véritable noyau benzénique, et il faut avoir recours à des catalyseurs puissants pour l'hydrogéner. L'action conduit en une seule fois à la décaline par fixation directe de 6 atomes d'hydrogène par molécule.

Ainsi que je l'ai signalé au début, cette décaline peut exister sous deux formes : *cis* et *trans*, et qui se forment, en général, en proportions équivalentes dans la catalyse.

L'hydrogénation catalytique du naphthalène ne permet pas d'isoler un nombre d'intermédiaires aussi grand que celui que donne l'action de l'hydrogène naissant : on obtient dans un premier temps la tétraline, puis ensuite la décaline.

L'état du catalyseur présente une grande importance, puisqu'en opérant avec un noir de platine ne contenant que peu d'oxygène, ou contenant au contraire beaucoup d'oxygène, Willstätter et ses collaborateurs [27] ont obtenu la tétraline. En opérant avec un noir de platine ayant une quantité moyenne d'oxygène, il se forme rapidement de la décaline *cis*, sans production intermédiaire de dérivé di ou tétrahydrogéné.

L'hydrogénation en présence de nickel réduit a fait l'objet d'une étude approfondie de la part de Maillard, dont je retiendrai surtout deux faits : 1° l'hydrogénation commence avant 100° ; 2° il s'établit toujours un équilibre chimique entre le naphthalène, l'hydrogène et les produits d'hydrogénation.

Ce dernier point présente une grande importance, puisqu'il montre que la tétraline ou la décaline peuvent perdre de l'hydrogène pour redonner du naphthalène, lorsque la température s'élève d'une manière exagérée.

C'est là un phénomène bien connu d'ailleurs, et qui a été utilisé soit pour déshydrogéner des produits polycycliques [19-30], soit pour effectuer des hydrogénations sans hydrogène (celui-ci provenant de la tétraline, par exemple, qui se transforme en naphthalène [31]). Mon premier soin a donc été de déterminer la température à laquelle commence la déshydrogénation dans les conditions où j'allais opérer : un mélange de 30 g. de naphthalène et de 30 g. de tétraline commerciale est placé dans la bombe à hydrogénation avec 10 g. de nickel Raney. L'appareil est purgé d'air, puis rempli d'hydrogène sous 120 kg. (mesuré à froid). On chauffe à T°, puis on agite en suivant les indications du manomètre.

Pour les températures inférieures à 210°, la pression diminue au cours de l'agitation : le phénomène d'hydrogénation l'emporte sur la déshydrogénation. Pour les températures supérieures à 210°, c'est l'inverse qui a lieu : la pression monte quand on agite. Il y a déshydrogénation. Donc, dans les conditions de l'expérience (pression initiale 120 kg./cm²), il faut éviter d'atteindre 200°.

La mesure de la variation de pression pendant les dix premières minutes d'agitation, en fonction de la température, donne des résultats variables avec le catalyseur utilisé : un nickel qui vient d'être préparé est plus actif qu'un nickel préparé depuis plusieurs semaines, ou ayant déjà servi. Mais, dans tous les cas, la température optima (c'est-à-dire celle qui correspond à la plus grande diminution de pression, est voisine de 130°.

J'ai donc effectué mes hydrogénations au voisinage de cette température,

Préparation de la tétraline.

L'opération se fait en utilisant un nickel qui a déjà servi ou qui a été préparé depuis plusieurs semaines. J'ai opéré soit en solution alcoolique, soit en solution acétique. La vitesse d'hydrogénation est plus grande dans ce dernier cas.

Le tableau IV indique les pressions observées dans deux expériences. La solution alcoolique contenait 1/4 de molécule de naphthalène (32 g.), en solution dans 60 cm³ d'alcool éthylique. La solution acétique contenait 1/2 molécule de naphthalène (64 g.) et 40 g. d'acide acétique. Dans les deux cas, il y avait 10 g. de catalyseur. On voit que l'hydrogénation a duré 4 h. 1/2 environ dans les deux cas, donc qu'elle a été deux fois plus rapide pour la solution acétique, qui contenait le double de naphthalène.

TABLEAU IV
Hydrogénation du naphthalène.

SOLUTION ALCOOLIQUE			SOLUTION ACÉTIQUE		
TEMPS	PRESSIÖN	TEMPÉRATURE	TEMPS	PRESSIÖN	TEMPÉRATURE
0'	450	130°	0'	171	140°
5'	438	130°	5'	162	140°
15'	439	130°	25'	143	140°
25'	427	130°	1 h. 25	123	136°
45'	422	130°	2 h. 40	102	136°
1 h. 05	419	130°	3 h. 50	84	136°
1 h. 45	416	130°	4 h. 50	78	136°
2 h. 20	413	130°	5 h. 50	76	136°
2 h. 50	409	130°	6 h. 50	76	136°
3 h. 15	406	130°			
4 h.	404	130°			
5 h.	401	130°			

Le produit obtenu est décanté, lavé à l'eau acidulée pour éliminer une petite quantité de nickel, qui passe en solution, lavé ensuite avec un peu de carbonate de soude, puis à l'eau, et séché sur le chlorure de calcium.

Voici ses constantes physiques :

$$E_{h_{18}} = 88.89^{\circ} \quad n_D^{18} = 1,342 \quad d_0^{18} : 0,972.$$

Quoique ces constantes soient très voisines de celles indiquées par Graebe et Guye [32] :

$$E_{b_{19}} = 90^{\circ}8-91^{\circ}2 \quad n_D^{17} = 1,545 \quad d_0^{17} = 0,973,$$

le produit contient encore une faible quantité de benzène, comme le montre le spectre Raman (raies faibles à 990 cm^{-1} et 1174).

Spectre Raman.

TÉTRALINE (APRÈS UNE SEULE HYDROGÉNATION) _a		TÉTRALINE PURE	
265 F	1205 F	459 aF	1117
432 F	1239 aF	259 f	1163 a
453	1279	268 f	1204 F
502	1294 aF	427 aF	1235 f
579 F	1342 aF	458 m	1284 f
699 f	1436 F	509 m	1301 f
723 F	1585 F	560 f	1340 m
801 f	1610 F	582 f	1380 m
814 f	2945 aF	700 f	1433 aF
869 tf	3050 F	724 F	1453 f
938		766 f	1463 f
990 f		800 f	1582 f
1040 F		812 f	1602 F
1072		872 f	2865 F
1100		940 f	2885 F
1120		980 f	2937 F
1159		1037 F	3046 TF
1174 f		1068 aF	

Comme ce corps ne m'intéressait pas particulièrement, je n'ai pas cherché à le purifier, et je suis passé de suite à la préparation de la décaline.

Préparation de la décaline à partir de la tétraline.

La fixation d'hydrogène sur la tétraline est difficile : il faut utiliser un catalyseur très actif, c'est-à-dire qui vient d'être préparé. Au contraire, comme je l'ai déjà dit, la préparation de la tétraline peut se faire avec un catalyseur déjà fatigué.

HYDROGÉNATION SANS SOLVANT. — 50 g. de tétraline (1/3 de molécule), obtenue comme il vient d'être indiqué, sont placés

dans la bombe à hydrogénation avec 10 g. de nickel qui vient d'être préparé. L'appareil est chargé, avec les précautions d'usage, à une pression de 104 kg. d'hydrogène et chauffé à 145°. La marche de la pression est indiquée au tableau V.

TABLEAU V
Hydrogénation de la tétraline.

TEMPS	PRESSION	TEMPÉ- RATURE	TEMPS	PRESSION	TEMPÉ- RATURE
0'	149 kg/cm ²	143°	4 h. 30	77 kg/cm ²	143°
30'	137 —	143°	5 h. 30	70 —	143°
1 h.	127 —	143°	6 h. 30	68 —	143°
1 h. 30	116 —	143°	7 h. 30	66 —	143°
2 h. 30	98 —	143°	Recharge- ment	108 —	150°
3 h. 30	86 —	143°	8 h. 30	108 —	150°

La quantité d'hydrogène absorbée (23 litres environ) correspond à la quantité théorique (22 l. 4). L'hydrogénation est donc totale en 7 h. 1/2.

On laisse refroidir, on retire le liquide, dont l'odeur est très différente de celle de la tétraline; on le lave à l'eau acidulée, puis à l'eau sèche sur le chlorure de calcium, et on distille.

On obtient directement un liquide mobile, d'odeur spéciale :

$$E_{b_{16}} = 74-75^{\circ} \quad n_D^{19} = 1,477 \quad d_4^{19} = 0,891.$$

$$R.M. : \text{trouvée} = 43,92; \quad \text{calculée} = 43,76.$$

$$\text{Analyse : substance} = 0,511; \quad H^2O = 0,603; \quad CO^2 = 1,640.$$

$$C \% : \text{trouvé} = 87,4; \quad \text{théorie} = 86,9.$$

$$H \% : \text{trouvé} = 13,1; \quad \text{théorie} = 13,1.$$

ETUDE DE LA DÉCALINE AINSI OBTENUE. — Les constantes physiques des décalines obtenues par Hüchel [34] par hydrogénation des cis ou trans décalones suivant la méthode de

Clemmensen sont indiquées ci-après ainsi que les résultats que j'ai trouvés :

	Eb	n_D^{20}	d_4^{20}
Cis décaline [34] ..	193°	1,4823	0,898
Trans décaline [34] .	185°	1,4713	0,872
Radfar Eb ₁₆ :	74-75°	1,476	0,890

Le produit obtenu par hydrogénation en présence de nickel Raney est donc un mélange de cis et de trans décaline.

Pour obtenir un carbure homogène, je me suis adressé à deux méthodes :

1° Hydrogénation du naphtalène par le noir de platine en milieu acétique, qui donne la cis décaline;

2° Isomérisation d'une décaline quelconque en présence de chlorure d'aluminium, qui donne la trans décaline.

Hydrogénation du naphtalène par le noir de platine. — Le noir de platine utilisé a été préparé par la méthode d'Adams [38].

Dans une capsule en porcelaine, on prépare 3 g. 5 d'acide chloroplatinique en attaquant 2 g. de platine par l'eau régale fortement chlorhydrique.

On chauffe sur un bain de sable jusqu'à disparition complète du métal, on évapore à sec à plusieurs reprises.

On redissout le résidu dans l'eau légèrement chlorhydrique et on filtre l'acide chloroplatinique ainsi obtenu.

Le filtrat, évaporé à sec, constitue l'acide chloroplatinique.

A 3 g. 5 d'acide chloroplatinique dissous dans 10 cm³ d'eau, on ajoute 33 g. de nitrate de sodium chimiquement pur. On chauffe doucement le mélange jusqu'à siccité en agitant avec une baguette de verre.

On élève ensuite la température de façon à atteindre 350-370° en 10 minutes environ.

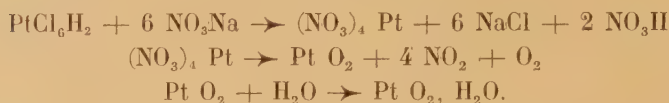
La masse fond, des vapeurs nitreuses se dégagent et un précipité brun d'oxyde de platine se sépare graduellement.

Pendant ce temps, il faut agiter énergiquement la masse

en fusion, car elle mousse abondamment et risquerait de passer par-dessus bord. Après 15 minutes environ, quand la température atteint 400°, le dégagement gazeux a cessé presque complètement. Au bout de 20 minutes, la température doit être aux environs de 500-550°.

On doit maintenir la température à ce point pendant 30 minutes environ pour obtenir le catalyseur le plus actif et offrant le minimum de retard.

Il s'est passé, en effet, les réactions suivantes :



On laisse refroidir la masse, puis on la traite par 50 cm³ d'eau; le précipité brun se rassemble au fond du récipient, on le lave une ou deux fois par décantation, puis on filtre sur le papier filtre ou dans un creuset de Gooch et on le lave sur le filtre jusqu'à élimination complète du nitrate.

La filtration se fait sans difficulté si la fusion a été bien conduite, mais si la température de fusion n'a pas été assez élevée ou pas assez prolongée le précipité devient colloïdal; dans ces conditions, le rendement et l'activité du produit se trouvent souvent diminués.

Quelquefois le précipité ne devient colloïdal que lorsque pratiquement tous les nitrates ont été éliminés; dans ce cas, il faut arrêter le lavage dès que cette forme tend à se manifester, car de petites traces de nitrates n'affectent pas l'efficacité du catalyseur.

L'hydrogénation est beaucoup plus facile qu'avec le nickel Raney : elle se produit dans les conditions ordinaires et ne nécessite donc aucun appareillage compliqué.

J'ai opéré sur 40 g. de naphtalène, mis en solution dans 50 cm³ d'acide acétique cristallisable, en présence de 1 g. de noir de platine.

La vitesse d'hydrogénation est grande au début (25 cm³ par minute), elle diminue quand on a fixé 4 H par molécule

(donc qu'on est arrivé au stade tétraline) et se fixe à 15 cm³/min., valeur qu'elle conserve jusqu'à la fin.

Le produit obtenu est distillé. Il passe à 76-77° sous 16 mm. et donne pour indice :

$$n_D^{20} = 1,480 \qquad d_4^{20} = 0,893,$$

valeurs très voisines de celles indiquées par Hückel ($n = 1,482$; $d = 0,898$) pour le dérivé cis.

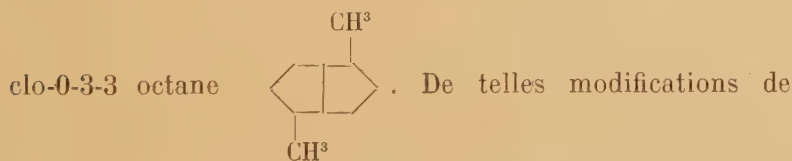
Nous verrons plus loin que le spectre Raman confirme ce résultat et ne donne que les raies du dérivé cis.

Isomérisation de la décaline en décaline trans. — Zelinsky [36] a montré que les halogénures d'aluminium anhydre ($AlCl^3$ et $AlBr^3$) isomérisaient la décaline cis en décaline trans :

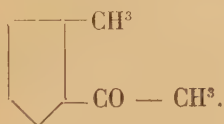
$$Eb = 184-186^{\circ}S \qquad n_D^{21} = 1,4696 \qquad d_4^{21} = 0,8714.$$

Il opère soit à la température ordinaire, soit au bain-marie. La réaction se produit sans modification apparente du chlorure d'aluminium et sans dégagement gazeux.

A température plus élevée, les phénomènes deviennent plus complexes, et il se produit des modifications de cycles. C'est ainsi que Linstead et Jones [37] ont trouvé parmi les produits d'isomérisation à 130° un diméthyl-1-4 bicy-



cycles sont d'ailleurs fréquentes : on les a déjà signalées dans de nombreuses réactions où des dérivés cyclaniques se trouvent en présence de chlorure d'aluminium. Par exemple, Nenitzescu [38-39] a montré que, dans l'action du chlorure d'acétyle sur le cyclohexane en présence de chlorure d'aluminium, il se formait l'acétyl-1 méthyl-2 cyclopentane



Je me suis efforcé de limiter ces réactions parasites en opérant à une température inférieure à 80°. Le mode opératoire est le suivant : on verse 1 molécule de décaline (138 g.) sur 1/3 de molécule de chlorure d'aluminium anhydre (46 g.) placé dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant suivi d'une colonne à chlorure de calcium pour éviter toute entrée d'humidité. On chauffe au bain-marie, à une température qui ne dépasse pas 80°, pendant 24 heures, en agitant fréquemment. On décante, lave, sèche et distille.

J'ai ainsi traité la décaline commerciale et la décaline obtenue par hydrogénation avec le nickel Raney.

La décaline Rhône-Poulenc, privée de dérivés benzéniques par trois lavages à l'acide sulfurique fumant, avait pour constantes :

$$\text{Eb}_{19} = 71-73^{\circ} \quad n_D^{21} = 1,4735 \quad d_0^{21} = 0,879.$$

Après traitement au chlorure d'aluminium, elle m'a donné trois fractions :

$$\begin{array}{lll} \text{Eb}_{19} = 58-60^{\circ} & n_D^{18} = 1,4588 & d_0^{18} = 0,8502. \\ \text{Eb}_{19} = 60-64^{\circ} & n_D^{18} = 1,465 & d_0^{18} = 0,8654. \\ \text{Eb}_{19} = 64-68^{\circ} & n_D^{18} = 1,466 & d_0^{18} = 0,8700. \end{array}$$

La modification subie par la molécule de décaline est donc fort complexe, puisque le produit, qui passait initialement sur 2°, distille maintenant sur 10°.

La même opération, tentée sur la décaline que j'ai préparée par hydrogénation au moyen du nickel Raney m'a donné :

Produit initial :

$$\text{Eb}_{16} = 74-75^{\circ} \quad n_D^{19} = 1,477 \quad d_0^{19} = 0,891.$$

Produit isomérisé (3 fractions) :

$$\begin{array}{lll} \text{I} \quad \text{Eb}_{17} = 50-60^{\circ} \quad (3 \text{ g.}) & n_D^{19} = 1,457 & \\ \text{II} \quad \text{Eb}_{17} = 60-65^{\circ} \quad (8 \text{ g.}) & n_D^{19} = 1,462 & \\ \text{III} \quad \text{Eb}_{17} = 66-68^{\circ} \quad (22 \text{ g.}) & n_D^{19} = 1,468 & d_0^{19} = 0,869 \end{array}$$

Ces fractions sont bien constituées par des corps de for-

mule $C^{10}H^{18}$, car la combustion effectuée sur les trois fractions a donné :

TABLEAU VI

	MATIÈRE	CO ₂	H ₂ O	C %		H %	
				THÉO-RIQUE	TROUVÉ	THÉO-RIQUE	TROUVÉ
Fraction III .	0,4599	1,457	0,5308	86,9	86,5	13,00	12,8
Fraction II .	0,2758	0,8750	0,3190	—	86,6	—	12,9
Fraction I ...	0,2072	0,6564	0,2394	—	86,7	—	12,8

La fraction III a, dans les deux cas, les constantes indiquées par Zelinsky pour la décaline trans.

Spectre Raman des décalines.

J'indique dans le tableau VIII les spectres Raman obtenus avec les divers échantillons de décaline que j'ai eus entre les mains. Ces spectres ont tous été faits avec un écran jaune sur la lumière incidente, c'est-à-dire en ne prenant comme raie excitatrice que la raie 4358 Å et ses satellites. Les raies correspondant aux liaisons C-H tombaient donc au-delà de la raie vert choux, dans une région du spectre pour laquelle mes plaques (Super fulgur) étaient peu sensibles. C'est pourquoi mes mesures ne comportent qu'un petit nombre de raies au-delà de 2800 cm^{-1} . La précision des mesures est de 3 cm^{-1} .

Ces spectres sont en accord avec ceux indiqués par Magat [40]. Cependant, je n'ai pas trouvé les raies 234-295-443-539-554-603-763-957, toutes faibles (intensité 0 à 1), qui ont été indiquées par divers auteurs. Peut-être certaines de ces raies ont-elles été excitées par les satellites de 4358 e [4348 f ou 4339 g] (1).

(1) Nombres d'onde correspondants :

e = 22938;
f = 22995;
g = 22039.

En effet, la raie cataloguée :

295 devient, si on la considère
comme excitée par 4348 f : $295 + 57 = 352$ (on a trouvé une raie à 354);
324 devient, si on la considère
comme excitée par 4348 f : $324 + 57 = 381$ (on a trouvé une raie à 378);
957 devient, si on la considère
comme excitée par 4348 f : $957 + 57 = 1014$ (on a trouvé une raie à 1016).

Le désaccord avec les auteurs ayant travaillé la question avant moi ne porte donc que sur les raies : 234 (0), 443 (0,5), 539 (0), 554 (2), 603 (0), 763 (0), toutes raies excessivement faibles. Encore faut-il indiquer que la raie 554 n'a été indiquée que par un seul auteur : Buchheim [41].

On remarquera que le spectre de la décaline obtenu avec le nickel est beaucoup plus riche que celui de la décaline obtenu par le platine d'Adams, ou que celui de la décaline trans, et qu'il est la somme de ceux-ci.

Ces deux derniers spectres présentent d'ailleurs des différences sensibles. La décaline cis est caractérisée par les raies : 596 F, 793 m, 831 f, 930, 1013 F, 1042 F, 1220 m, 1270 m, 1350. La décaline trans, par : 752 F, 880 f, 1058 F, 1145 aF, 1234 aF, 1258 F, 1365 F.

Ces résultats diffèrent peu de ceux indiqués par Jatkár [42], qui avait donné comme raies caractéristiques :

Décaline cis : 539, 595, 794, 1040, 1270;
Décaline trans : 495, 880, 957, 996, 1145, 1234, 1363.

Faisant abstraction des raies faibles, je trouve en plus :

Décaline cis : 1013 F, 1220 m, 1350 F;
Décaline trans : 752 F, 1058 F,

et en moins la seule raie 539, d'intensité 0.

Il est intéressant de comparer ces résultats avec ceux obtenus pour les 1-2 diméthylcyclohexane cis et trans [43-44] (tableau VII).

TABLEAU VII

DÉCALINE CIS	4-2 DIMÉTHYL CYCLOHEXANE CIS	DÉCALINE TRANS	4-2 DIMÉTHYL CYCLOHEXANE TRANS
596 F	537 m 593 f 730 F		440 m 498 F
793 m 831 f 930	842 F 920 f 977 F	752 F	749 F 819 m
1015 F 1042 F 1220 m 1270 m 1350 F	1053 m 1302 F	880 f 1038 F 1145 aF 1234 aF 1258 F 1365 F	857 m 1078 m 1292 m 1343 F 1355 F

On trouve un accord assez satisfaisant pour les dérivés cis (596 et 593, 831 et 842, 1042 et 1053), mais les résultats sont plus divergents en ce qui concerne les dérivés trans (752 et 749, 1365 et 1355).

On voit, par conséquent, qu'il est difficile de tirer une conclusion relative à la constitution chimique par l'étude des seuls spectres Raman de corps aussi différents que la décaline et le 4-2 diméthylcyclohexane. Ce n'est que par l'étude de corps dont les chaînes carbonées sont plus voisines qu'on pourra déterminer les raies caractéristiques des dérivés cis ou trans.

TABLEAU VIII

DÉCALINE RHÔNE-POULENC	DÉCALINE (Naphtaline + H ₂ + Ni Raney)	DÉCALINE CIS Naphtaline + H ₂ + P + Adams)	DÉCALINE ISOMÉRISÉE PAR Al Cl ₃	
			R. P. I ^{re} fraction II ^e fraction même spectre	RADFAR III ^e fraction Décalfine trans
	148			
	173	336 a F		
	333 f			
409 f	379 f	377 a F		
	408 F	408 a F	410	408 F
497 m	494 A F	491 a F	492	493 a F
598 m	598 A F	596 F	580	752 F
746 F large	742 A F	742 F	746	851 a F
	731 f			
852	796 f	793 m	790	880 f
878	853 F	831 f		990 a F
	880 t f	852 F	856	
990	933 t f	930 t f		
	973 t f		994	
1016	988 f	982 F		
1043	1016 a F	1015 F	1053	1058 F
1060 F large	1043 F	1042 F	1084	1086 aF large
	1059			
	1087 large	1090 large		1145 a F
	1126 p	1126	1163	1166 F
	1147	1160 A F		
1257 m	1170 large	1170 A F	1230	1234 a F
	1220 t f	1220 m	1233	1258 F
1276 p	1247 a F	1247 m		
1354 F L	1258 a F		1364	1350 f
1450 A F	1274 F	1270 m		
	1353 a F	1350 F	1442	1365 F
	1450 F	1448 m		1449 F
	2853			2853 a F
	2933			2933 a F

CHAPITRE V

HYDROGENATION DES NAPHTOLS

Préparation des tétralols et des décalols.

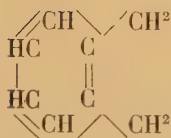
Spectres Raman.

Historique.

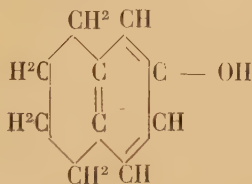
L'introduction d'un groupe hydroxyle OH dans la molécule de naphtalène facilite l'hydrogénation du noyau naphtalénique. L'opération se fait en deux fois : d'abord fixation de 4 atomes d'hydrogène par molécule, puis fixation de 6 atomes.

La première partie est relativement facile, et, comme l'introduction du groupe OH a fait apparaître une dissymétrie dans les deux noyaux benzéniques qui forment le naphtalène, elle conduit à deux dérivés : l'un où le noyau hydrogéné est celui qui portait la fonction phénol, c'est l'acétyl-tétrahydronaphtol, qui est un alcool secondaire; l'autre où le noyau hydrogéné est celui qui ne portait pas la fonction phénol, c'est l'aryl-tétrahydronaphtol, qui est un véritable phénol.

Tétralols

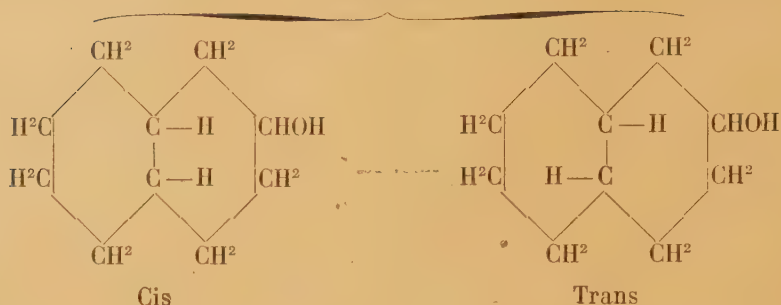


acyl
tétrahydronaphtol



aryl
tétrahydronaphtol

Décalols



La seconde partie de l'hydrogénation est beaucoup plus difficile et elle donne les décahydronaphtols, qui sont des alcools secondaires.

En vertu de ce que j'ai rappelé pour la structure de la décaline, ces corps peuvent exister sous deux formes, *cis* et *trans*, suivant les positions relatives des atomes d'hydrogène situés sur le pont reliant les deux noyaux. Chacune de ces formes peut être dédoublée en deux inverses optiques, puisque la molécule contient un atome de carbone asymétrique.

Les premières hydrogénations ont été réalisées par Bamberger et Ladter [45], qui ont utilisé l'hydrogène naissant produit par action du sodium sur une solution de naphтол dans l'alcool amylique bouillant. Ils ont obtenu les dérivés tétrahydrogénés (tétralols).

Après eux, Ipatief [46], opérant par catalyse avec l'oxyde de nickel à 250° sous 120 atmosphères, a réalisé la transformation des naphтолs en décahydronaphtols.

Brochet et Cornubert [47], en présence de nickel réduit sous 16 à 20 kg. de pression et à une température comprise entre 130 et 150°, obtinrent les tétrahydronaphtols, sans pouvoir passer aux décalols.

Hückel [48] étudie systématiquement depuis 1924 les dérivés hydrogénés du naphталène : il a hydrogéné les tétrahydronaphtols en décalols en utilisant le noir de platine à la température et sous la pression ordinaire.

Enfin, Chaussin [49], dans le premier travail qui fut fait en France sur le nickel Raney, a signalé que l'hydrogénation du naphthol en solution dans l'acétate d'éthyle à 108° sous 45 kg. de pression d'hydrogène lui avait donné un mélange : « d'aryl-tétrahydronaphtol, qui fond vers 57° », et d'acyl-tétrahydronaphtol, « liquide excessivement visqueux, brunissant peu à peu au contact de l'air, bouillant à 153° sous 25 mm. ».

J'ai repris l'étude amorcée par Chaussin, et j'ai étudié les conditions d'obtention des dérivés aryl- et acyl-tétrahydronaphtols, ainsi que la transformation en décahydronaphtol au moyen du nickel Raney. Mon travail était déjà fort avancé lorsque M. Palfray [50] a indiqué les résultats obtenus par lui sur la même question.

J'indique ci-après les résultats que j'ai obtenus.

Hydrogénation du β -naphtol :

Préparation des β -tétrahydronaphtols (acyl et aryl) (β -tétralols).

Là encore, le nickel Raney catalyse les deux phénomènes inverses : hydrogénation et déshydrogénation. J'ai d'abord déterminé la température maxima à ne pas dépasser en employant la méthode indiquée pour le naphthalène.

Un mélange de naphthol et de tétralol est chauffé en sous-pression d'hydrogène (100 kg./cm² à 20°) et présence de nickel Raney. On porte l'ensemble à la température T, on note la pression et l'on agite. On relève la variation de pression au bout d'une demi-heure. Les résultats obtenus sont indiqués au tableau suivant.

TABLEAU IX

Température	100°	130°	150°	170°	200°	250°
Variation de pression (kg/cm ²) ..	— 10	— 27	— 26	— 25	— 15	+ 5

La vitesse maxima d'hydrogénation est obtenue entre 130 et 160°. Il nous faudra donc opérer dans ces conditions pour avoir le meilleur résultat possible. De plus, on voit que la vitesse change de signe vers 250°, c'est-à-dire qu'il se produit une déshydrogénation à ce moment-là. Donc, il ne faut pas atteindre cette température.

J'ai fait varier le catalyseur en prenant soit un nickel qui venait d'être préparé, soit un nickel ayant déjà servi ou préparé depuis longtemps.

Les résultats obtenus sont nettement différents. Avec un catalyseur qui n'est pas très actif, l'hydrogénation s'arrête au stade tétrahydrogéné. Au contraire, avec un catalyseur très actif (qui vient d'être préparé), la vitesse de fixation d'hydrogène diminue quand on a atteint le dérivé tétrahydrogéné, mais elle ne devient pas nulle. On arrive à la fin au décalol.

La pression d'hydrogène joue dans cette dernière partie un rôle capital. A 140°, la vitesse d'hydrogénation est d'environ 4 litres à l'heure aux environs de 120 atmosphères; elle tombe au quart de cette valeur sous 80 atmosphères. Elle s'annule sous 55 kg. Il importe donc d'opérer sous une pression aussi élevée que possible.

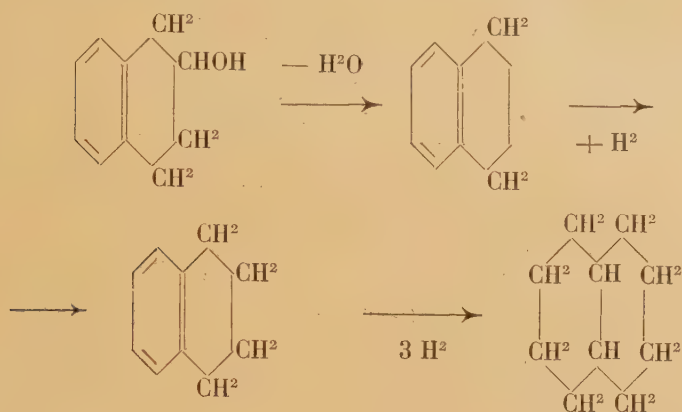
Enfin, le solvant utilisé a lui aussi une grande importance : la réaction d'hydrogénation est accompagnée toujours d'une réaction parasite avec formation de carbure.

Il est probable qu'il se forme d'abord un acyl-tétrahydronaphtol :



Celui-ci perd une molécule d'eau (probablement sous l'influence de l'alumine qui existe toujours dans le nickel Raney) et donne un carbure éthylénique que l'hydrogéné-

tion transforme plus ou moins complètement en tétraline, puis en décaline :



La quantité de carbure formé atteint 35 % en présence d'alcool éthylique, 10 % seulement en présence d'alcool amylique, 5 à 7 % en milieu acétique.

Les proportions relatives d'aryl- et d'acyl-tétranol qui se forment dépendent aussi du solvant. Dans l'acétate d'éthyle, il se forme des quantités égales de dérivé aryl et de dérivé acyl (Chaussin [49]), dans l'alcool éthylique, comme dans l'alcool amylique, il y a 3 fois plus d'acyl-tétrahydronaphtol que d'aryl, alors que, dans l'acide acétique, on trouve des proportions à peu près égales de ces deux corps (60 % d'aryl-, 40 % d'acyl- β -tétranol).

Donc, suivant le corps que l'on se propose de préparer, il faut utiliser tel solvant plutôt que tel autre.

HYDROGÉNATION EN MILIEU ALCOOLIQUE EN PRÉSENCE DE NICKEL RANEY. — Une molécule de β -naphtol (soit 150 g.) en solution dans 100 cm³ d'alcool amylique a été hydrogénée en présence de 10 g. de Ni Raney.

L'opération, qui se fait à 150° et sous une pression de 120 kg. d'hydrogène, dure environ 8 heures.

La vitesse de l'hydrogénation est suivie par l'abaissement de pression indiquée par le manomètre, d'où l'on déduit le

volume d'hydrogène absorbé. On constate que la vitesse s'annule lorsqu'on a fixé 4 atomes d'hydrogène par molécule.

Hydrogénation du β -naphtol.

(75 g. $C^{10}H^7OH$ + 100 cm³ alcool amylique + 10 g. Ni.)

Temps	0'	30'	1 h.	1 h. 30'	2 h.	2 h. 30'	4 h. 30'
Pression (kg/cm ²).	140	114	91	75	57	45	15
Température	150	150	154	160	160	160	160

Temps	4 h. 30'	5 h. 30'	6 h. 30'	7 h.	9 h.
Pression (introduction d'hydrogène)	120	107	100	95	95
Température	160	160	160	160	160

Le corps hydrogéné ainsi obtenu a été filtré, traité par une solution diluée d'acide chlorhydrique pour lui enlever les traces du nickel en suspension.

La solution extraite à l'éther, séchée avec le sulfate de sodium anhydre, est ensuite distillée; on chasse l'éther, puis l'alcool amylique, et, quand tout ce dernier est chassé, on opère sous pression réduite. On recueille deux fractions :

— une première, qui est constituée par un mélange des carbures plus ou moins saturés passant entre 70-80° sous 20 mm. et forme 10 % du produit; quelques gouttes passent seulement entre 90 et 140;

— une deuxième fraction constitue le corps hydrogéné et passe entre 140 et 155°.

Si l'hydrogénation est effectuée dans les conditions indiquées avec un nickel assez actif, tout le β -naphtol est hydrogéné et on ne trouve pas de β -naphtol non transformé.

Cette deuxième fraction est formée d'un mélange des deux isomères tétrahydrogénés (β -tétralols), qu'il s'agit de séparer.

SÉPARATION DES DEUX ISOMÈRES ACYL- ET ARYL-TÉTRAHYDRO- β -NAPHTOL. — La fraction 140-155 laisse déposer des cristaux au bout de quelques heures.

Ces cristaux sont formés du corps aryl-tétrahydronaphtol (un véritable phénol).

On peut séparer ces cristaux par essorage, mais il reste toujours une quantité considérable du corps phénolique en solution.

La séparation complète des deux isomères se fait en utilisant la propriété du groupement OH phénolique, qui donne un dérivé sodé avec une solution de 5 % de NaOH.

Il est à remarquer que ce dérivé n'est soluble qu'en solution étendue et qu'il précipite en solution concentrée.

On traite donc tout le liquide hydrogéné par une solution de soude à 5 %, une partie s'y dissout et le reste, contenant le corps à fonction alcool secondaire, se sépare et surnage; on l'extrait à l'éther et on sépare par décantation la solution de la partie éthérée.

On lave ensuite à plusieurs reprises la solution éthérée avec une solution alcaline à 5 % de façon à enlever tout le corps phénolique. La partie éthérée, lavée à l'eau séchée sur SO^4Na^2 anhydre, est distillée.

Après l'évaporation du solvant, on opère sous pression réduite.

On recueille l'acyl-tétrahydronaphtol, dont voici les constantes trouvées :

Cornubert et Brochet [47].	Radfar.
—	—
$\text{Eb}_{20} = 144^{\circ}5-146^{\circ}5$	$\text{Eb}_{18} = 141^{\circ}-143^{\circ}$
$n_D^{17} = 1,5523$	$n_D^{19} = 1,562$
$d_4^{17} = 1,0715$	$d_0^{19} = 1,0873$

Analyse : Matière = 0,342; $\text{CO}^2 = 1,009$; $\text{H}^2\text{O} = 0,2523$

C % : théorie = 81,08; trouvé = 80,4.

H % : théorie = 8,18; trouvé = 8,2.

O % : théorie = 10,74; trouvé = 11,4.

C'est un liquide excessivement visqueux, qui brunit au contact de l'air. Son spectre Raman est très difficile à obtenir en raison de son brunissement et du fond continu qui en résulte. Je donne ci-dessous les raies obtenues avec une pose de 12 heures, la lumière incidente étant toujours filtrée par un verre jaune :

Spectre Raman. de l'aryl-tétrahydronaphtol.

145 large	590 β	1160 aF	1606 aF
267 large	736 aF	1298 β	
392 m	1042 aF	1434 aF	

Il donne un éther benzoïque quand on le traite par le chlorure de benzoyle en présence de pyridine : 5 g. d'acyl β -tétralol, en solution dans 23 cm³ de benzène, sont traités par 5 g. de pyridine, puis on ajoute 8 g. de chlorure de benzoyle.

Le mélange est maintenu en ébullition pendant une heure : le benzène est alors chassé par distillation et le résidu est dissous dans l'éther.

La solution éthérée est lavée à plusieurs reprises avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, puis avec de l'eau; enfin, mise en contact pendant quelques heures avec une solution de carbonate de potassium et agité fréquemment pour détruire le chlorure de benzoyle en excès. On termine par un dernier lavage à l'eau; puis sèche sur SO⁴Na² anhydre. L'éther est distillé, le résidu constitue le benzoate de l'acyl-tétralol. Ce corps, abandonné pendant quelque temps à l'air, cristallise. Par la cristallisation dans l'acétone, on obtient des prismes fondant à 54°.

L'analyse donne les résultats suivants :

Matière = 0,2062; H²O = 0,0867; CO² = 0,623.

C % : théorie = 82,4; trouvé = 82,1.

H % : théorie = 4,84; trouvé = 4,68.

O % : théorie = 12,7; trouvé = 13,2.

Aryl-tétrahydro- β -naphtol. — La solution sodique obtenue lors de la séparation de deux isomères est traitée par un peu d'acide chlorhydrique aqueux, extraite à l'éther, séchée. On obtient par distillation un produit passant à 152° sous 20 mm., qui se solidifie par refroidissement.

Après deux cristallisations dans l'éther de pétrole, on obtient des paillettes blanches fondant à 58°, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acétone, insolubles dans l'eau.

Analyse : matière = 0,402; CO² = 1,1961; H²O = 0,2952.

C % : théorie = 81,08; trouvé = 81,15.

H % : théorie = 8,18; trouvé = 8,16.

O % : théorie = 10,74; trouvé = 10,69.

Rendement : Dans cette opération, en milieu alcoolique (alcool amylique), j'ai obtenu 75 % du corps acyl à côté de 25 % d'aryl-tétrahydro- β -naphtol, mais, comme nous verrons plus loin, en changeant le milieu de l'hydrogénation, on peut améliorer le rendement en aryl-tétralol.

HYDROGÉNATION DU β -NAPHTOL EN MILIEU ACÉTIQUE AVEC LE NICKEL RANEY. — Comme je viens de l'indiquer, l'hydrogénation du β -naphtol en milieu alcoolique ne donne que 20-25 % du corps phénolique.

Il me paraissait intéressant d'étudier le résultat de l'opération quand on effectuait l'hydrogénation en milieu acétique.

100 g. de β -naphtol ont été additionnés de 100 cm³ d'acide acétique cristallisable, auquel on ajoute 10 g. du Ni catalyseur.

L'hydrogénation fut effectuée à 140-150° et sous une pression initiale de 110 kg. d'hydrogène/cm².

Au bout de 8 heures environ, l'absorption devient excessivement lente.

Le produit, après neutralisation de l'acide, lavage et dessiccation sur SO⁴Na² anhydre, a été distillé.

On recueille deux fractions comme je viens d'indiquer :

— une première (7-10 %), passant à 70-100, constituée par des carbures;

— une deuxième, passant entre 138-144 sous 20 mm.

Cette fraction laisse déposer des cristaux; par essorage, on recueille environ 8 g. de l'aryl-tétralol pur $F = 58^{\circ}$.

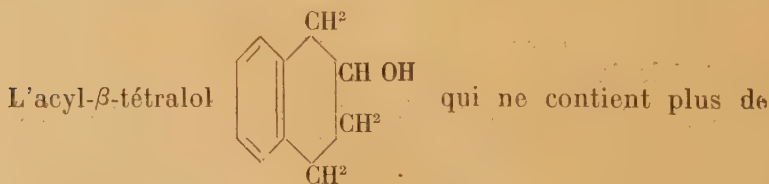
Le reste a été traité par une solution de 5 % NaOH, et ainsi on a séparé les deux constituants tétrahydrogénés.

La partie sodique, après neutralisation par l'acide chlorhydrique et l'extraction à l'éther, fournit 33 g. d'aryl- β -tétralol pur.

Hydrogénation des β -tétralols. Passage au β -décàl.

Ipatieff [51] avait déjà hydrogéné l'acyl- β -tétralol en décàl en opérant en présence d'oxyde de nickel à 150-170° sous 80 atmosphères. En 1903, Leroux [52] publia une série de travaux sur l'hydrogénation des naphtols. Il opérait en phase gazeuse, en présence de nickel réduit. La réaction avait lieu en deux temps : une première opération à 170° lui donnait un mélange de tétralols et de décàls; une seconde à 130°, faite sur le mélange obtenu, lui donnait les décàls. Le rendement total était faible. Après lui, Hüchel [53] a réalisé la même opération en opérant à la température et sous pression ordinaire. Il utilisait le platine préparé suivant Willstätter comme catalyseur et opérait en milieu acétique. L'opération était longue, puisqu'elle demandait 8 jours.

J'ai repris l'étude de cette transformation. Ayant en mains les deux β -tétralols (aryl et acyl), je les ai soumis tous les deux à l'hydrogénation.



substituant dans le noyau benzénique, est très difficile à hydrogéner.

Un nickel Raney ayant déjà servi ou ayant été préparé depuis un certain temps ne donne aucun résultat.

Au contraire, l'aryl- β -tétralol, qui contient encore un groupe OH dans le noyau benzénique, s'hydrogène facilement : un nickel qui n'avait rien donné avec le dérivé acyl m'a permis de saturer complètement 1/5 de molécule d'aryl- β -tétralol en 8 heures. Il ne se produit aucune réaction parasite, car tout le produit hydrogéné passe à la distillation à 127-129, sous 20 mm. (aryl- β -tétralol; Eb = 152°). Il n'y a donc pas de déshydratation, comme nous l'avons vu pour la préparation des tétralols, ou comme Ipatieff l'a indiqué pour son hydrogénation en présence d'oxyde nickel sous pression.

28 g. d'aryl- β -tétralol (F = 58°) on été dissous dans 100 cm³ d'alcool éthylique, auquel on ajoute 10 g. de catalyseur (Ni Raney). La marche de l'hydrogénation est indiquée par le tableau suivant :

Temps	0	1 h.	2 h.	3 h.	7 h.	9 h.	11 h.
Pression (kg./cm ²)..	140	134	128	120	114	110	110
Température .	137°	137°	139°	137°	138°	137°	137°

Le produit d'hydrogénation est lavé à l'eau acidulée et extrait à l'éther. L'extrait éthéré est lavé à l'eau, séché, puis distillé. On obtient un liquide visqueux passant, sans tête, à 127-129°, sous 20 mm.

Ce produit répond à la formule C¹⁰H¹⁷OH.

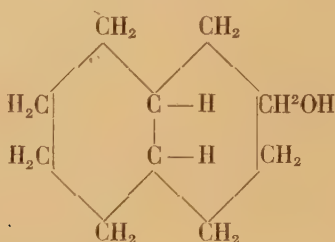
Analyse : Matière = 0,211; CO² = 0,605; H²O = 0,223.

C % : théorie = 77,9; trouvé = 78,3.

H % : théorie = 11,7; trouvé = 11,8.

O % : théorie = 10,3; trouvé = 9,9.

C'est un mélange de β -décalsols, car, après une nuit de repos, le liquide laisse déposer des cristaux. Après recristallisation dans l'éther de pétrole, ils fondent à $104-105^\circ$. Ils sont, par conséquent, formés de cis β -décalsol (Cf. Leroux-Hückel, fusion du cis décalol 105°).



On obtient ainsi 8 g. de cristaux et 19 g. d'un liquide huileux, présentant la même température d'ébullition :

$$\begin{array}{lll} \text{Eb}_{20} = 128-129^\circ & n_D^{18} = 1,497 & d_0^{18} = 1,002. \\ \text{Phényluréthane : F} = 133-134^\circ. \end{array}$$

Ce liquide contient des décalols, car il donne un phényluréthane, et nous verrons plus loin que l'oxydation chromique le transforme en une cétone, la cis β -décalone. Pourtant Hückel [53] a signalé que les mélanges synthétiques de cis et de trans β -décalsols étaient tous solides à la température ordinaire. Donc, le produit liquide obtenu doit contenir une impureté (de même composition), empêchant l'ensemble de cristalliser. Pourtant le rendement de la transformation β -décalone est bon : 30 g. de produit liquide ont donné 25 g. de cétone après purification par la combinaison bisulfite.

J'ai déterminé le spectre Raman du mélange de β -décalsols ainsi obtenus. L'obtention du spectre est encore difficile par suite du fond continu, qui ne disparaît pas même après cinq distillations sous pression réduite dans un appareil ne comportant que des rodages. Pour diminuer le fond continu, j'opérais la distillation en atmosphère inerte d'anhydride carbonique.

Spectre Raman du mélange de β -décalois.

336 Tf	847 f	1360 aF
438 Tf	1006 Tf	1450 aF
462 Tf	1030 AF	—
486 Tf	1091 F et L	—
510 Tf	1157 F et L	2859
599 Tf	—	—
741 F	1242 F et L	—
758 AF	1258	—
794	1312	—
804	1342 bande	—

Hydrogénation de l'acyl- β -tétralol.

J'ai déjà dit que cette hydrogénation est difficile quand on utilise le nickel comme catalyseur. Je n'ai pu la réussir qu'en utilisant un produit très actif, que je venais de préparer depuis peu de temps.

La marche de l'hydrogénation est la même que pour le dérivé aryl et est indiquée au tableau suivant (25 g. d'acyl-tétralol) :

Temps	0	1 h.	4 h.	8 h.	20 h.	24 h.
Température	150°	146°	146°	150°	150°	150°
Pression (en kg./cm ²)..	150	148	143	136	122	122

On isole, après lavages, un produit qui passe entièrement à 127-129° sous 20 mm. et qui, par refroidissement, laisse déposer des cristaux blancs. Après cristallisation dans l'éther de pétrole, ils fondent à 105°. On obtient donc encore le cis β -décalo, accompagné de produits visqueux incristallisables.

L'emploi du platine d'Adams comme catalyseur permet de transformer encore l'acyl- β -tétralol en décalo. En opérant à froid, en solution acétique, j'ai ainsi hydrogéné 1/5 de

molécule (30 g. en solution dans 50 cm³ d'acide acétique cristallisable) en 24 heures en utilisant l'appareil déjà décrit.

La vitesse d'hydrogénation est plus grande que celle indiquée par Hückel, puisque, d'après ce dernier, l'opération demande 8 jours. J'ai observé une fixation de 15 cm³/min. d'hydrogène pendant les premières minutes. Puis la vitesse a diminué et s'est fixée à 10 cm³/min., valeur qu'elle a conservée jusqu'à la fin.

Le liquide obtenu est lavé à l'eau et extrait à l'éther. L'extrait étheré est neutralisé par une solution de carbonate de soude, lavé à l'eau, séché sur le sulfate de soude, et distillé. Le produit passe encore, sans produits de tête, à 127-130° sous 20 mm. Après une nuit de repos, il donne des cristaux qui, après cristallisation dans l'éther de pétrole léger, fondent à 104-105°.

Ici encore, ces cristaux sont accompagnés d'un liquide visqueux qui ne cristallise pas :

$$E_{b_{20}} = 128-130^\circ \quad n_D^{20} = 1,490 \quad d_4^{20} = 0,997.$$

Rendement : 10 g. de cis β -décalol solide à partir de 30 g. d'acyl- β -tétralol.

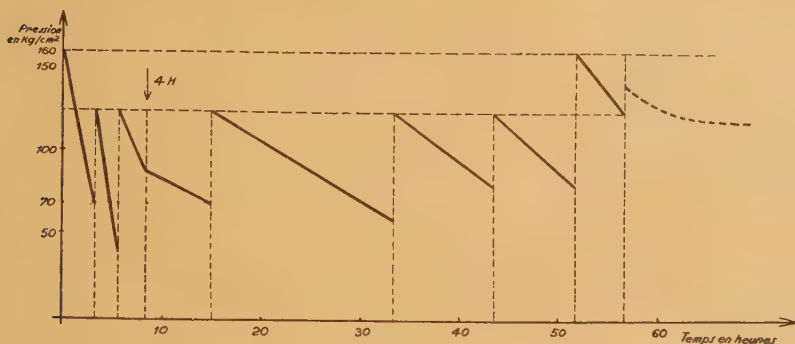
Hydrogénation directe du β -naphtol en β -décalol.

L'hydrogénation des tétralols (aryl et acyl) pouvant se faire par le nickel Raney, j'ai pensé qu'il serait possible de passer en une seule opération du β -naphtol au décalol.

Presque tous les auteurs qui avaient travaillé avant moi avec le nickel obtenaient le tétrahydrure par hydrogénation à 180-200°, et le décahydrure dans une seconde opération à 150-170° (Leroux [55]).

J'ai traité 150 g. de β -naphtol, dissous dans 150 cm³ d'alcool amylique en présence de 15 g. de nickel venant d'être préparé. (Je me suis servi d'un échantillon obtenu en même temps que le catalyseur, qui m'a permis de transformer l'acyl- β -tétralol en décalol.)

La marche de l'hydrogénation est indiquée par la courbe suivante :



J'ai été obligé de charger à sept reprises différentes le récipient avec de l'hydrogène pour pouvoir saturer le produit. La température, pendant la durée de l'expérience, a oscillé entre 140 et 160°. On voit que la vitesse d'hydrogénation est grande au début de l'opération, et qu'elle décroît nettement dès que 4 atomes d'hydrogène ont été fixés. On retrouve sur le graphique les deux phases de l'hydrogénation : 1° formation de tétralol; 2° hydrogénation des tétralols en décalols.

Le produit obtenu, filtré, est distillé. Après avoir chassé le solvant, on opère sous pression réduite. J'ai recueilli en tête un carbure passant entre 70 et 90° sous 20 mm., mélange de tétraline et de décaline, ainsi que cela s'est produit dans la préparation des tétralols, puis une portion principale distillant entre 120 et 135 sous 20 mm. Donc, l'hydrogénation était incomplète : il restait du tétralol.

J'ai donc remis cette dernière fraction (110 g.) dans la bombe à hydrogénation avec 10 g. de nouveau catalyseur et j'ai recommencé l'hydrogénation. La marche du thermomètre est indiquée sur la figure précédente en pointillé (température : 140°). Après 12 heures d'agitation, l'hydrogénation a été considérée comme terminée; la pression n'ayant pas varié au cours des 6 dernières heures.

Le produit a été filtré, puis distillé : il passe entièrement à 126-127° sous 18 mm. Il n'y a donc pas eu de déshydratation avec formation de carbure. Ce phénomène se produit donc uniquement au cours de la première phase de l'hydrogénation, lors de la transformation du β -naphтол en β -tétralol, ainsi que je l'ai déjà signalé plus haut.

J'ai ainsi obtenu 103 g. de produit, qui, par cristallisation spontanée, ont fourni 30 g. de β -décalol F = 105°.

Le liquide restant ne peut être séparé par distillation fractionnée. Il ne cristallise plus spontanément, même si on le laisse plusieurs jours à la glacière.

Ses constantes sont :

$$\text{Eb}_{17} = 126-128^{\circ} \quad n_D^{19} = 1,500 \quad d_0^{19} = 1,001.$$

Son spectre Raman a été déterminé. On rencontre toujours dans cette opération les difficultés déjà signalées : formation d'un fond continu, qu'on n'élimine que par une série de distillations, sous pression réduite dans un courant de gaz inerte (CO²).

Le spectre obtenu est identique à celui déjà indiqué (p. 64).

Etude des décalols liquides : oxydation en décalones.

Dans les hydrogénations que j'ai indiquées, hydrogénation par le nickel du β -naphтол et de l'aryl-tétralol; hydrogénation par le platine ou le nickel de l'acyl- β -tétralol, j'ai obtenu une portion liquide dont je rappelle ci-après les constantes :

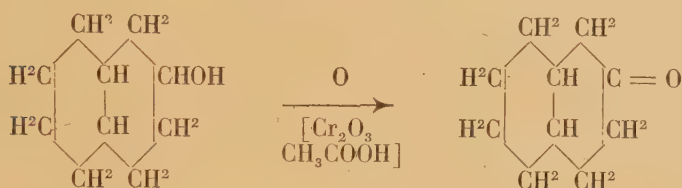
$$\begin{array}{lll} \text{Eb}_{20} = 128-129 & n_D^{18} = 1,497 & d_0^{18} = 1,002 \text{ (aryl-}\beta\text{-tétralol + Ni).} \\ \text{Eb}_{20} = 128-130 & n_D^{20} = 1,490 & d_0^{20} = 0,997 \text{ (acyl-}\beta\text{-tétralol + Pt).} \\ \text{Eb}_{17} = 126-128 & n_D^{19} = 1,500 & d_0^{19} = 1,001 \text{ (}\beta\text{-naphтол + Ni).} \end{array}$$

Ce liquide, nous l'avons vu, a la constitution d'un décalol; et pourtant ce n'est pas un mélange de cis et de trans β -décalol, puisque ces mélanges sont solides à la température ordinaire. Le spectre Raman des différents produits est le même quelle qu'en soit l'origine. Pourtant les différences observées sur les indices et les densités amènent à penser

que les proportions des constituants varient avec le mode d'obtention.

Aussi, pour avoir une indication sur la constitution du produit ainsi obtenu, l'ai-je soumis à l'oxydation chromique.

Je donnerai comme exemple l'oxydation du liquide provenant de l'hydrogénation de l'aryl- β -tétralol en présence de nickel. L'anhydride chromique, en solution acétique, est un oxydant excellent pour transformer les décalols en décalones :



30 g. de liquide ont été dissous dans 100 cm³ d'acide acétique commercial; à cette solution on ajoute peu à peu une solution de 30 g. d'anhydride chromique en solution acétique, le mélange s'échauffe, on le refroidit sous un courant d'eau, si besoin est.

Quand l'addition de l'anhydride chromique est terminée, on chauffe alors le ballon pendant une heure au bain-marie pour achever l'oxydation. Puis on entraîne le produit formé à la vapeur d'eau. Le distillat obtenu contient la décalone accompagnée d'un peu d'acide acétique entraîné.

On neutralise ce distillat par une solution concentrée du carbonate de sodium. La décalone surnage; on l'extract à l'éther, sèche sur SO⁴Na² anhydre, puis distille.

On obtient par la distillation sous pression réduite la décalone, qui passe entre 119-122 sous 19 mm., et possède les constantes suivantes :

$$\text{Eb}_{17} = 119-122^\circ \quad n_D^{18} = 1,490 \quad d_0^{18} = 1,001.$$

La décalone ainsi obtenue a été purifiée par sa combinaison bisulfite.

Combinaison bisulfitique de la décalone :



Cette combinaison se forme par l'agitation de la cétone avec une solution concentrée de bisulfite de Na; elle est peu soluble dans l'eau, se dissout légèrement dans l'alcool bouillant et se dépose, par refroidissement, en petites lamelles nacrées. L'ébullition avec une solution alcaline et même avec de l'eau régénère la cétone correspondante.

Régénération de la cétone. — La combinaison bisulfitique traitée par une solution de 10 % NaOH à l'ébullition fournit un liquide huileux qui surnage.

Après refroidissement, on extrait à l'éther, sèche sur SO^4Na^2 anhydre, puis distille : la cétone possède les constantes suivantes :

$$\text{Eb}_{17} = 119\text{-}120^\circ \quad n_D^{18} = 1,4903 \quad d_0^{18} = 0,998.$$

L'analyse a donné les résultats suivants :

$$\text{Substance} = 0,3521; \text{CO}^2 = 1,025; \text{H}^2\text{O} = 0,3232.$$

$$\text{C \% : } \text{trouvé} = 79,0; \text{théorie} = 79,4.$$

$$\text{H \% : } \text{trouvé} = 10,5; \text{théorie} = 10,2.$$

$$\text{O \% : } \text{trouvé} = 10,5; \text{théorie} = 10,4.$$

Voici les fréquences Raman en cm^{-1} , pose de 7 heures avec l'écran jaune :

377 TL	919 Tf	1236 AF
403 mt	953 f	1313 N
428 f	986 fL	1363 large
494 mt	1013 Tf	1424 AF
520 mt	1046 AF	1450 TF
539 mt	1068 AF	1714 TF
601 f	1090 AF	2784 TF
664 mt	1120	2836 TF
734 F	1178	2896
746 f	1203	2939
844 F	1222 AF	

β-Décalone cis semi-carbazone :



Ce produit se forme quand on ajoute une solution d'acétate de semi-carbazide à une solution alcoolique de décalone- β .

La formation du précipité de semi-carbazone est instantanée.

La semi-carbazone se dissout dans l'éther, l'éther acétique et la ligroïne. Par cristallisation dans l'alcool, elle fournit de petites aiguilles fusibles à 183-184, qui est précisément la température de fusion indiquée par Hückel pour la *cis β-décalone*.

J'ai tenté de faire l'oxime au moyen du chlorhydrate d'hydroxylamine. J'ai obtenu un liquide huileux, se décomposant même par distillation sous pression réduite.

REMARQUE. — La même oxydation appliquée aux différents liquides m'a donné des cétones, dont voici les constantes :

$$Eb_{17} = 119-120^\circ \quad n_D^{18} = 1,4903 \quad d_0^{18} = 0,998$$

(à partir de l'aryl-tétralol + Ni).

$$Eb_{20} = 122^\circ \quad n_D^{20} = 1,489 \quad d_0^{20} = 0,998$$

(à partir de l'acyl-tétralol + Pt).

$$Eb_{16} = 113-119^\circ \quad n_D^{19} = 1,490 \quad d_0^{19} = 0,998$$

(à partir du β -naphtol + Ni).

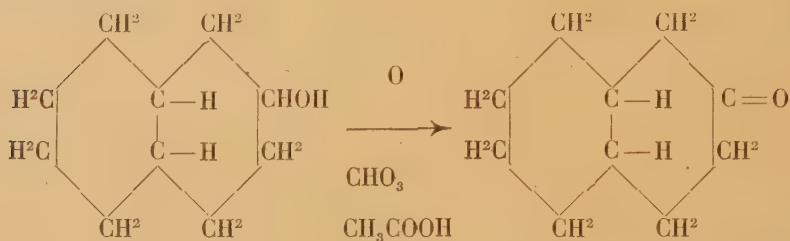
Tous ces liquides m'ont donné une semi-carbazone fondant à 183-184, température de fusion de la semi-carbazone de la *cis β-décalone*. Tous ces liquides m'ont donné des spectres Raman ne différant que par l'absence de certaines raies, faibles dans quelques clichés, mais toutes les raies intenses se trouvent exactement à la même place pour les divers produits.

Il semble donc que le produit obtenu soit formé uniquement de *cis β-décalone*.

Oxydation chromique du cis β -déalol en cis β -déalone.

Le β -déalol cis F = 105° fut oxydé en β -déalone cis pour pouvoir différencier cette cétone par l'étude de son spectre Raman et ses constantes physiques des décalones déjà obtenues.

Le cis β -déalol s'oxyde au moyen d'anhydride chromique suivant l'équation :



Cis β -déalol : F = 104-105° Cis β -déalone : Eb = 120
Phényluréthane : F = 133-134° Semi-carbazone : F = 184°

35 g. du décalol solide ont été dissous dans 50 cm³ d'acide acétique glacial; à cette solution on ajoute peu à peu 35 g. d'anhydride chromique en solution acétique.

Après l'oxydation, on entraîne à la vapeur. Le distillat est neutralisé par CO²Na², extrait à l'éther, séché sur SO⁴Na² anhydre. Il fournit à la distillation sous pression réduite la cis β -déalone, passant à 120° sous 17 mm., possédant les constantes physiques suivantes :

Eb₁₇ = 120° n_D²¹ = 1,492 d₀²¹ = 1,002.
R.M. calculée = 44,01; trouvée = 43,99.

Hückel indique pour la cis β -déalone :

Eb₂₆ = 128° n_D²⁰ = 1,4926 d₄²⁰ = 1,003.
Semi-carbazone : F = 184°.

L'analyse donne les résultats suivants :

Substance = 0,3285; H²O = 0,3085; CO² = 0,9605;

d'où :

H % : trouvé = 10,4; théorie = 10,5.
C % : trouvé = 79,5; théorie = 79.
O % : trouvé = 10,1; théorie = 10,5.

Cis β-décalone semi-carbazone :



Ce composé se forme, comme nous l'avons signalé, quand on ajoute une solution d'acétate de semi-carbazine à une solution alcoolique de la cis β-décalone.

Par cristallisation dans l'alcool, elle fournit de petites aiguilles fusibles à 184°.

Soluble dans l'éther, l'éther acétique et la ligroïne, très difficilement soluble dans l'alcool.

Les décalones obtenues contiennent donc une petite quantité d'un isomère plus léger, qui diminue leur densité [β-décalone trans d¹⁸ = 0,975], mais, ou la proportion de ce dérivé est trop faible pour pouvoir être décelée par le spectre Raman, ou les spectres de ces deux dérivés (cis et trans) sont si voisins que la différenciation est à la limite des erreurs de mesure.

Hydrogénation de la cis β-décalone.

J'espérais que, par hydrogénation de cette décalone, je pourrais isoler les deux décalols F = 105° cis et F = 75° trans.

L'hydrogénation de β-décalone fut effectuée par deux méthodes différentes :

- 1° Hydrogénation au moyen du Na et alcool éthylique (hydrogène naissant);
- 2° Par voie catalytique, au moyen du Ni Raney.

HYDROGÉNATION PAR L'HYDROGÈNE NAISSANT (ALCOOL ÉTHYLIQUE).

— Le groupement cétonique de la décalone est transformé en alcool secondaire suivant la réaction :



35 g. de cis β -décalone ont été dissous dans 600 cm³ d'alcool éthylique; à cette solution, placée dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, on ajoute peu à peu 35 g. du sodium, coupé en petits morceaux.

La réaction est modérée en refroidissant légèrement le ballon. Quand tout le métal a disparu, on ajoute au mélange un excès d'eau et la liqueur est épuisée à l'éther. La solution éthérée est séchée sur SO⁴Na² anhydre, puis distillée.

L'éther chassé, on recueille sous la pression réduite (17 mm.) la partie principale du produit passant à 119-124°.

Cette fraction constitue environ 27 g. du produit, il reste dans le ballon 8 g. d'un produit résineux ne distillant plus, qui est formé des produits de condensation.

La liqueur hydrogénée laisse déposer après quelques jours des cristaux blancs, qui, recueillis sur un filtre, lavés à l'éther de pétrole, fournissant le décalol cis, F = 103°.

On recueille 2 g. de ces cristaux, et le reste est un liquide qui conserve encore son odeur cétonique.

Il semble, d'après le point d'ébullition du corps et son odeur cétonique, que l'hydrogénation n'a pas été totale, malgré le gros excès de sodium employé.

HYDROGÉNATION CATALYTIQUE DE LA CIS β -DÉCALONE. — A la recherche du décalol trans F = 75°, j'ai hydrogéné la cis β -décalone obtenue dans les essais précédents au moyen du Ni.

15 g. de β -décalone dissous dans 50 cm³ d'alcool éthylique ont été hydrogénés au moyen de 7 g. de nickel à une température de 140° et sous pression de 115 kg. d'H/cm². L'opération, qui dure environ 30 minutes, transforme la β -décalone en β -décalol, le produit absorbe 2 atomes d'H.

Le produit ainsi transformé ne possède plus aucune odeur cétonique.

Il a été distillé sous pression réduite de 16 mm., et passe entièrement à 125-127° ayant un indice de réfraction $n = 1,510$ (indice de la β -décalone employée : $n_D^{18} = 1,490$) (Eb₁₆ = 115-117°).

Le produit laisse déposer bientôt des cristaux, qui, recueillis, lavés à l'éther de pétrole, fournissent le décalol cis F = 105°.

Nous voyons, par conséquent, que les hydrogénations telles que je les ai pratiquées ne m'ont jamais permis d'obtenir que le cis β -décalol F = 105°, accompagné d'une quantité plus ou moins importante d'un liquide huileux, contenant une proportion considérable de cis β -décalol, puisque son oxydation donne la cis β -décalone.

La méthode la plus rapide pour obtenir ce cis décalol consiste à hydrogéner directement le β -naphтол en présence de nickel Raney, en opérant entre 140 et 150°, et sous une pression d'hydrogène aussi élevée que possible.

Hydrogénation de l' α -naphтол en présence de nickel sous pression.

L'hydrogénation de α -naphтол s'effectue dans les mêmes conditions et d'une façon identique que pour son isomère β .

Pourtant, il y a une différence à signaler : c'est que, dans plusieurs essais que j'ai faits, j'ai obtenu une quantité de carbure dépassant 35-40 %.

J'indiquerai :

- 1° la préparation des deux tétrahydronaphтоls α et leur séparation;
- 2° la préparation des décalols α .

1° Préparation des tétrahydronaphтоls α (aryl et acyl) et leur séparation.

L'hydrogénation a été effectuée dans le but d'obtenir les deux tétrahydro- α -naphтоls isomères.

Elle a été opérée, comme pour l'isomère β , à 145° et sous une pression de 100 kg. d'hydrogène, au moyen d'un nickel qui avait déjà servi.

Elle peut se faire également à 130°, mais le temps mis pour atteindre le stade tétrahydrogéné est plus long.

Il est intéressant de noter que ce temps est légèrement plus long que pour l'isomère β ; généralement, 8 à 9 heures pour une molécule du corps (soit 150 g. d' α -naphtol) en présence d'un nickel fraîchement préparé.

Avec ce nickel, l'hydrogénation dépasse le stade de tétrahydrogéné, mais ici encore la vitesse d'hydrogénation diminue considérablement quand on a fixé 4 H par molécule.

Le solvant employé peut être l'alcool éthylique ou l'alcool amylique. Il semble pourtant que la présence d'alcool amylique réduise la formation des carbures formés.

Le produit de la réaction, après avoir été débarrassé de son solvant, a été traité directement par une solution de soude à 5 %. On sépare ainsi le produit aromatique (véritable phénol soluble dans la solution alcaline du dérivé alycyclo et le carbure d'H formé.

La séparation des deux isomères se fait comme je l'ai indiqué pour les isomères β .

Toutes les solutions sodiques de lavage traitées par l'acide chlorhydrique fournissent le dérivé phénolique. Après extraction à l'éther, le produit est lavé, séché sur SO^4Na^2 anhydre, et distillé sous pression réduite. Il passe entièrement à 142° sous 18 mm. et se prend instantanément en masse.

Par cristallisation dans l'éther de pétrole, j'ai obtenu des cristaux brillants fondant à 68,5-69° : c'est l'aryl-tétrahydro- α -naphtol :



La partie insoluble dans la solution alcaline à 5 % a été extraite à l'éther, lavée, séchée sur SO^4Na^2 anhydre. Elle donne par distillation, d'abord, un produit de tête passant à 85-87°, sous 17 mm. (qui est formé de tétraline), puis 2 g.

entre 87-135°, et enfin 17 g. entre 138-143. Finalement, il reste dans le ballon environ 15 g. d'un produit goudronneux qui ne distille pas.

La partie 138-143, qui est un liquide huileux, est l'acyl-

tétrahydro- α naphtol  ayant un indice de réfraction

$n_D^{19} = 1,563$; il jaunit au bout de quelque temps.

Rendement : Les deux isomères aryl et acyl se forment en quantité à peu près égale.

De 100 g. d' α -naphtol technique Rhône-Poulenc, j'ai obtenu les fractions suivantes :

35 de la tétraline	$Eb_{17} = 85-87^\circ$
15 g. acyl-tétrahydro naphtol	$Eb_{17} = 138-143^\circ$
5 g. d'un produit passant	$Eb_{17} = 87-135^\circ$
20 g. des cristaux d'aryl-tétralol ...	$F = 68,5-69^\circ$
15 g. de résineux.	

Une autre opération, faite avec 150 g. d' α -naphtol en solution dans l'alcool éthylique, m'a donné 50 g. de carbures $Eb_{20} = 80-90^\circ$; 30 g. d'aryl- α -tétralol $F = 68^\circ,5-69^\circ$ et 40 g. d'acyl- α -tétralol.

Dans un autre essai, j'ai utilisé une technique légèrement différente. Le produit de la réaction n'a pas été traité par la solution alcaline à 5 %.

Après avoir chassé le solvant, j'ai obtenu (en opérant sur 150 g. de l' α -naphtol) les résultats suivants :

60 g. d'un produit $Eb_{16} = 80-87^\circ$;
10 g. d'un produit $Eb_{16} = 87-135^\circ$;
55 g. d'un produit $Eb_{16} = 137-143^\circ$;
20 g. d'un résineux indistillable.

La fraction $Eb = 137-143^\circ$, après une nuit au repos, a cristallisé presque entièrement.

Par purification dans l'éther de pétrole, j'ai obtenu un

produit solide $F = 62-63^\circ$, qui, par une hydrogénation ultérieure, m'a donné le décalol α liquide.

La proportion d'acyl-tétrahydronaphtol α dans cette opération était bien inférieure à celle de l'opération précédente.

L'opération a été répétée deux fois, et j'ai obtenu le même résultat.

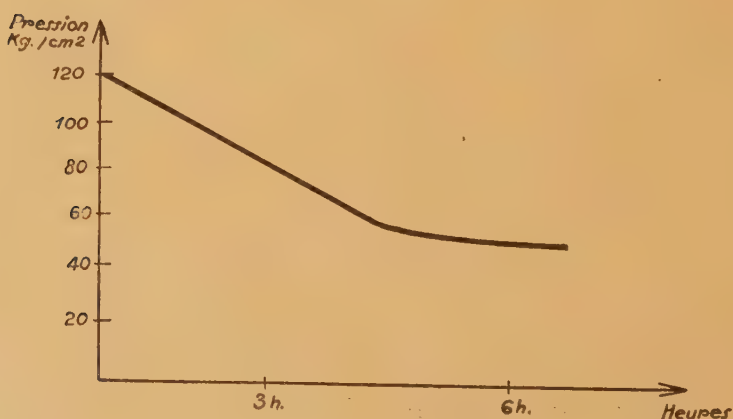
L'hydrogénation s'effectuait toujours avec un nickel déjà employé ou préparé depuis longtemps.

Leroux, en 1910, avait signalé un produit $F = 63^\circ$, et l'avait identifié comme le décalol α ; j'ai pensé que mon produit ci-dessus $F = 62-63^\circ$ était peut-être un décalol; il n'en est rien, car les cristaux soumis en hydrogénation absorbent 6 atomes d'hydrogène pour saturer les deux noyaux naphthaléniques : on obtient un décalol α , liquide extrêmement visqueux.

A. *Hydrogénation de l'aryl α -tétrahydronaphtol par le Ni.*
— 30 g. d'aryl α -tétrahydronaphtol $F = 68^\circ 5$, dissous dans 50 cm³ d'alcool éthylique ont été hydrogénés au moyen de 10 g. de Ni.

Le composé tétrahydrogéné, absorbe facilement, au bout de 6 heures, la quantité théorique (6 atomes d'H) pour se transformer en un composé saturé.

Voici le résultat d'hydrogénation :



Le produit distillé passe entièrement sans aucun reste ni de produits de tête à 117-121° sous 16 mm. et ne cristallise pas.

B. *Hydrogénation de l'acyl- α -tétralol*. — L'acyl- α -tétralol séparé par distillation a été hydrogéné à son tour. —

40 g. du liquide obtenu mélangés à 50 cm³ d'alcool éthylique ont été hydrogénés en présence de 10 g. de nickel à une température de 150-160.

Le produit est recueilli en deux fractions :

15 g. Eb₁₆ = 70-80° (décaldine);

25 g. Eb₁₆ = 117-124°.

Cette dernière fraction contient les α -décaldols avec des produits moins hydrogénés. Elle fut fractionnée à son tour :

Fraction I : Eb₁₆ = 117-120°;

Fraction II : Eb₁₆ = 120-124°.

La fraction Eb₁₆ = 120-124° possède les constantes physiques suivantes :

$d_0^{16,5} = 1,008$

$n_D^{16,5} = 1,510$.

R.M. : calculée = 45,69; théorique = 45,5.

Notons que Hückel a obtenu la cis α -décaldone par hydrogénation du décalol α en milieu acétique avec le platine.

Toutes les fractions obtenues lors de l'hydrogénation de l'aryl ou l'acyl- α -tétralol, fractions qui ont pour point d'ébullition Eb₁₆ = 117-124°, ont été hydrogénées à nouveau pour savoir si l'hydrogénation était totale.

Le produit n'absorbe rien pendant toute une nuit d'agitation. A la distillation, je recueille le décalol α Eb₁₆ = 118-122°, et qui ne cristallise pas.

2° Passage du naphthol α aux décalols α .

Pour l'hydrogénation totale de α -naphthol, je me suis servi d'un nickel préparé depuis peu de temps.

La réaction n'est pourtant pas possible dans une seule étape. Il faut renouveler le catalyseur et le milieu dans lequel se fait l'opération. On arrive ainsi à atteindre le stade décalol.

Dans un essai fait sur l' α -naphthol technique, j'ai hydrogéné 100 g. de ce produit avec un nickel très actif, le milieu étant toujours l'alcool amylique.

La température de l'opération étant 145-150° et en pression d'hydrogène admise de 130 kg./cm².

Au bout de quelques heures de marche, la vitesse de la réaction ralentit considérablement et finit par s'annuler.

On arrête l'opération, on filtre le produit, on élimine le solvant et on procède à la distillation sous pression réduite. On obtient les fractions suivantes :

25 g.	Eb ₁₆ =	75-80°;
7 g.	Eb ₁₆ =	80-100°;
363 g.	Eb ₁₆ =	100-140°;
16 g.		d'un produit résineux.

Les points d'ébullition de ces fractions montrent que l'hydrogénation n'a pas été totale.

La troisième fraction, qui est constituée par un mélange décalol-tétralol, a été mise dans l'appareil en présence d'alcool éthylique et avec une dizaine de grammes de catalyseur.

Le produit absorbe rapidement de l'hydrogène.

Après quelques heures, l'hydrogénation a été totale..

Du produit distillé on retire une petite partie de tête, constituée par les carbures saturés (4 à 5 g.), puis le reste passe entièrement à 117-121° sous 16 mm., et possède les constantes physiques suivantes :

$$n_D^{18} = 1,500 \quad d_4^{18} = 1,001.$$

$$\text{R.M. : calculée} = 45,26; \text{ théorique} = 45,50.$$

Voici le spectre Raman du décalol α :

348 Tf	742 f	1156 F ét large	2905 AF
394 f	762 f	1234 AF	2862 F
464 f	834 f	1270 AF	2940 (p)
490 f	992	1356 F et large	2994
512	1031 F et large	1432 F et large	3068 AF
598 f	1096 F et large	2307 F	3026

Le spectre est obtenu par une pose de 7 heures avec l'écran jaune. (Précision = 5 cm. 1.)

Rendement : On retire après tous ces traitements environ 23 g. d' α -décalol $Eb_{16} = 117-121^\circ$. C'est un produit extrêmement visqueux, qui n'a pas cristallisé même au bout de plusieurs mois.

Le produit obtenu lors de l'hydrogénation des α -naphtols en tétralols F = $61-63^\circ$ a été hydrogéné comme je l'ai signalé précédemment.

L'hydrogénation s'est effectuée plus facilement et dans un temps plus court pour ce produit que pour le mélange distillant à $117-124^\circ$ sous 16 mm.

A la distillation, j'ai obtenu le même produit que dans l'expérience précédente. C'est un décalol visqueux qui ne cristallise pas.

INFLUENCE DES SOLVANTS. — Le passage des tétralols au décalol, comme je viens de l'indiquer plus haut, est parfaitement facile et réalisable avec le nickel actif en milieu alcoolique, mais, si on change le milieu, si on se place en milieu acide (acide acétique, en ce qui concerne notre cas particulier), l'hydrogénation ne se produit pas.

Dans un essai fait sur les cristaux obtenus, F = $62-63^\circ$, j'ai essayé l'hydrogénation en milieu acide acétique cristallisable. Pendant 5 heures d'agitation en présence de nickel actif, le produit n'a rien absorbé, tandis qu'en neutralisant la solution et opérant en présence d'alcool éthylique avec le même nickel, le produit a absorbé au bout de 4 heures 6 atomes d'hydrogène et j'ai obtenu à l'ouverture l' α -décalol liquide, ayant un point d'ébullition $Eb_{17} = 117-123^\circ$.

Nous voyons donc, contrairement à ce qu'on attendait, que la transformation du tétralol en décalol du milieu acétique avec le nickel est impossible.

Oxydation chromique de l' α -décalol $E_{16} = 117^{\circ}$ - 121° .

35 g. de décalol α $E_{16} = 117$ - 121° ont été dissous dans 50 cm³ d'acide acétique commercial (80°); on ajoute à cette solution, peu à peu et en refroidissant, 35 g. d'anhydride chimique en solution dans l'acide acétique. Quand tout le mélange chromique a été additionné, on chauffe au bain-marie le ballon, pendant une heure, avec un réfrigérant ascendant. Au bout de ce temps, l'oxydation est terminée, on entraîne la décalone formée à la vapeur d'eau.

Le distillat est neutralisé par une solution concentrée de carbonate de sodium extrait à l'éther, séché sur SO^4Na^2 anhydre, puis après évaporation du solvant, la décalone est distillée sous pression réduite; elle passe entièrement entre 108 - 113° sous 17 mm.

Elle possède une odeur mentholée très prononcée :

$$n_D^{18} = 1,485 \quad d_4^{18} = 0,993.$$

$$\text{R.M. théorique} = 43,99; \quad \text{calculée} = 43,88.$$

Rendement : 25 g.

La décalone pure est obtenue finalement par sa combinaison bisulfitique.



Ce produit se forme quand on agite la décalone avec une solution concentrée au bisulfite de Na.

C'est une poudre blanche, qui, en ébullition pendant une heure avec une solution de 10 % KOH, reproduit la décalone α à l'état pur.

A partir de 25 g. de décalone, j'ai obtenu par la distilla-

tion (après la combinaison bisulfite) 20 g. d'une décalone α passant entièrement 110-112 sous 16 mm. et qui cristallise en tablettes prismatiques très volumineuses fondant à 33°. C'est donc la trans α -décalone indiquée par Leroux.

Elle possède une odeur mentholée très prononcée, elle est insoluble dans l'eau, mais très soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène.

L'existence de la fonction cétonique est démontrée par la production de la semi-carbazone d'une part; par le spectre Raman d'autre part.

Trans α -décalone semi-carbazone :



La semi-carbazone se précipite quand on ajoute une solution d'acétate de semi-carbazide à une solution alcoolique de trans α -décalone $F = 33^\circ$.

Elle se présente en aiguilles blanches, dont le point de fusion instantané est 230°.

SPECTRE RAMAN. — Le spectre Raman de cette décalone montre une raie cétonique à 1715 cm^{-1} .

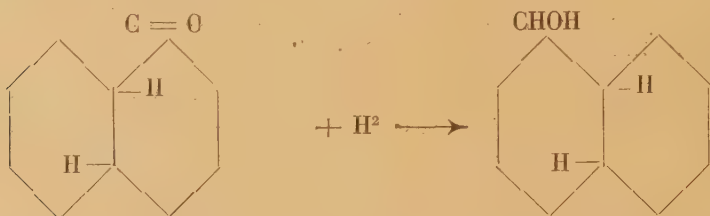
La trans α -décalone fut étudiée par son spectre Raman. Les cristaux ont été chauffés dans le tube Raman au moyen d'une plaque chauffante vers 50-60°, pose 8 heures et écran jaune.

263 Af	650 F et L	1091 F et L	1375 ?
342 Af	772 F et net	1138 F	1433 TF
382 F et net	847 F et net	1172 F	1720 TF
396 F et net	892 F et net	1222 F	2782 F et net
420 AF	960 très faible	1268 F	2837 F et L
503 f	992 ?	1284 f	2906 Tf ?
546 f	1046 F et net	1316 ?	2948 F et L
578 F et net	1077 F et L	1346 F et L	

HYDROGÉNATION CATALYTIQUE DE LA TRANS α -DÉCALONE. — Puisque l'hydrogénation directe de l' α -naphtol en présence de nickel ne m'a pas fourni le décalol α solide, j'ai pensé que,

par l'hydrogénation catalytique de la trans α -décalone obtenue $F = 33^\circ$, je pourrais revenir au décalol. C'est pour cette raison que les cristaux de la trans α -décalone ont été hydrogénés comme suit.

L'hydrogénation catalytique de la trans décalone se traduit par la formule :



20 g. de trans α -décalone $F = 33^\circ$ ont été dissous dans 50 cm³ d'alcool éthylique, le mélange a été agité sous une pression de 96 kg./d'H/cm² à 145° et en présence de 10 g. du nickel.

Après 2 h. 1/2, le produit a absorbé 2 atomes d'hydrogène pour se transformer en décalol.

Le produit obtenu fut ensuite distillé d'abord à l'air pur, on chasse l'alcool, et sous pression réduite.

J'ai recueilli deux fractions :

$Eb_{16} = 115-117^\circ$;

$Eb_{16} = 118-124^\circ$.

La première fraction, après une nuit de repos, laisse déposer des cristaux. De petites parcelles séchées sur une assiette poreuse donnent de beaux cristaux en aiguilles très fines, fondant à 61° .

L'ensemble du produit est alors purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole, de cette façon on obtient des cristaux fondant à 61° : c'est le trans α -décalol.

A partir de 15 g. de produit, j'ai recueilli 4 g. de ces cristaux.

La deuxième fraction, $Eb_{16} = 118-124^\circ$, que constitue 3 g. environ, ne se cristallise plus.

Analyse : Matière = 0,254; $CO^2 = 0,72$; $H^2O = 0,269$.

C % : théorie = 78,0; trouvé = 77,9.

H % : théorie = 11,7; trouvé = 11,8.

O % : théorie = 10,3; trouvé = 10,3.

CHAPITRE VI

SUR LA REACTION DE FRIESS

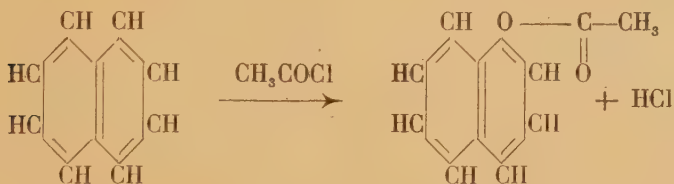
Préparation d'acide-naphtoïque.

La transposition du groupement $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ dans la série naph-
talique pour le naphtol α a été réalisée par Staughton et par
Friess.

Ma tentative a porté surtout sur le β -naphtol.

Préparation de l'acétate d' α -naphtol.

L'éthérification de l' α -naphtol se fait très facilement par
action du chlorure d'acétyle suivant la réaction :



MODE OPÉRATOIRE. — On traite 100 g. d' α -naphtol (R.P.) pur
par CH_3COCl avec un excès de 10 % sur la quantité théorique.

La réaction se fait avec absorption de chaleur et apparition
d'une coloration vert foncé; on agite le mélange fréquem-
ment pendant une heure, puis on chauffe au réfrigérant
ascendant (au bain-marie [2 h.]).

La coloration vert foncé vire au jaune foncé et il y a en
même temps le dégagement d'acide chlorhydrique. Le liquide
refroidi, on le jette dans de l'eau glacée et on extrait à
l'éther.

La solution éthérée est lavée plusieurs fois avec une solution de bicarbonate de soude (pour enlever toute trace du chlorure d'acide qui peut y exister), puis une ou deux fois à l'eau, et est séchée sur SO^4Na^2 anhydre.

Par distillation, on recueille 95 g. d'un corps $\text{Eb} = 159^\circ$, qui cristallise instantanément.

Après cristallisation dans l'alcool, on obtient de beaux cristaux blancs fondant à 45° .

Le rendement en éther acétique est de 95 %.

REMARQUE. — L'addition de quelques gouttes d'acide sulfurique au mélange réactionnel accélère la réaction.

Acétate de β -naphтол.

La réaction est la même que pour l' α -naphтол.

L'acétate de β -naphтол est obtenu avec un rendement de 95 % :

$$\text{Eb}_{18} = 166^\circ \quad \text{F} = 70^\circ.$$

ETHÉRIFICATION DU β -NAPHTOL PAR LE CHLORURE D'ACÉTYLE. — Cette éthérification se fait encore plus facilement quand on ajoute le chlorure d'acétyle sur le β -naphтол suivant la réaction :



La réaction est catalysée et elle est vive en présence de II gouttes d'acide sulfurique.

MODE OPÉRATOIRE. — 100 g. du β -naphтол, placés dans un ballon, ont été additionnés d'une quantité équivalente de chlorure d'acétyle en excès de 10 %.

Le chlorure d'acide est agité lentement sur le β -naphтол, et il se dégage HCl .

Pour accélérer la réaction, on a intérêt à ajouter II gouttes d'acide sulfurique.

La réaction se fait avec l'absorption de chaleur. On agite le ballon, surmonté d'un réfrigérant ascendant, de temps en temps, puis on le chauffe au bain-marie pendant 2 heures.

La réaction est achevée au bout de ce temps; on laisse refroidir le liquide brun jaune ainsi formé et on le jette dans de l'eau glacée.

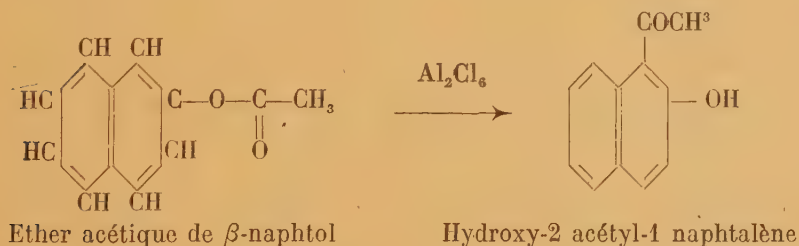
L'éther acétique est lavé plusieurs fois avec une solution de bicarbonate de soude, afin de lui enlever toute trace de chlorure d'acétyle pouvant exister; on lave ensuite une fois à l'eau, puis sèche sur SO^4Na^2 anhydre.

On chasse l'éther, puis on opère sous pression réduite; l'éther acétique passe entièrement à 166° sous 18 mm. et se cristallise instantanément.

On purifie le corps ainsi obtenu dans l'alcool et on obtient finalement un rendement de 95 %.

**Transposition de l'éther acétique du β -naphtol
en acétyl-1 hydroxy-2 naphthalène
par action du chlorure d'aluminium.**

L'action du chlorure d'aluminium amène la transposition de l'éther acétique du β -naphtol en cétone-phénol suivant la réaction :



MODE OPÉRATOIRE. — 100 g. d'éther acétique du β -naphtol ont été dissous dans 250 g. de benzène sec; on y ajoute peu à peu 100 g. de chlorure d'aluminium finement pulvérisé, en agitant fréquemment le ballon.

La solution prend une teinte rouge foncé. La réaction est accompagné d'un grand dégagement de chaleur. On refroidit de temps en temps la solution sous un robinet, et, quand tout le Al^2Cl^6 a été ajouté, on chauffe au réfrigérant ascendant (bain-marie).

La réaction est accompagnée d'un dégagement d' HCl . Quand le dégagement gazeux s'arrête, on peut considérer que la réaction est achevée.

On laisse refroidir la solution; puis on ajoute une solution diluée d'acide chlorhydrique.

La solution se sépare alors en deux couches : une couche benzénique de couleur brune et une couche aqueuse jaunâtre. On décante.

On extrait à l'éther la solution aqueuse, puis ajoute l'extrait éthéré à la solution benzénique.

On traite la solution éthéro-benzénique par une solution alcaline de NaOH à 5 %, afin de séparer le produit phénolique des restes de matières organiques.

La solution sodique obtenue a une teinte vert foncé; on lave la solution éthérée surnageant encore avec la solution alcaline 5 %, et toute la solution sodique ainsi obtenue est neutralisée par HCl dilué, puis extraite à l'éther.

La solution éthérée est séchée sur SO^4Na^2 , anhydre, puis distillée sous pression réduite.

La solution passe entièrement à $178-180^\circ$ sous 20 mm. et cristallise instantanément.

Les cristaux sont légèrement solubles dans l'alcool, la purification se fait dans ce solvant et on obtient de beaux cristaux légèrement jaunâtres, fondant à 64° . $F = 64^\circ$ [58].

C'est bien le corps α -acétyl β -naphtol ou acétyl-4 hydroxy-2 naphthalène.

REMARQUES. — 1° Le sel de soude de la cétone-phénol en question est insoluble dans une solution concentrée de soude, et, pour l'isoler, il faut traiter la solution éthéro-benzénique ci-dessus par une solution de 5 % NaOH .

2° L'acétyl-1 hydroxy-2 naphthalène, ayant été chauffé à l'ébullition avec une solution concentrée de KOH pendant 6 heures, est restée complètement inaltérée; le point de fusion du corps étant le même avant et après le traitement (preuve du mélange).

La coupure de la molécule par la potasse n'est donc pas possible, comme on aurait pu l'imaginer.

Analyse : Matières = 0,3520; CO_2 = 0,9964; H_2O = 0,1679.

C % : théorie = 77,44; trouvé = 77,2.

H % : théorie = 5,37; trouvé = 5,30.

H % : théorie = 17,22; trouvé = 17,5.

On peut étherifier la fonction phénol : un essai a été fait par l'action du chlorure d'acétyle sur l'acétyl-1 hydroxy-2 naphthalène.

La réaction se fait suivant la formule :



20 g. d'acétyl-1 hydroxy-2 naphthalène ont été additionnés de 10 g. de chlorure d'acétyle : un abaissement de température se fait sentir.

Pour accélérer la réaction, on ajoute 1 goutte d'acide sulfurique.

La réaction se produit, vivement accompagnée d'un changement de coloration (couleur rouge foncé), puis d'un dégagement d'acide chlorhydrique.

On chauffe le mélange pendant 2 h. 1/2 au bain-marie, et, quand tout dégagement gazeux a cessé, on verse le contenu du ballon dans l'eau, puis on extrait à l'éther.

La solution étherée est lavée, comme précédemment, à plusieurs reprises, avec une solution de CO_2HNa .

Elle est séchée sur SO^4Na^2 , fournit à la distillation un produit passant entre 200-210° sous 20 mm. et se cristallise instantanément.

On obtient des cristaux blancs par une purification dans l'éther de pétrole. Ils fondent à 80°.

ACTION DE L'HYPOCHLORITE. — Un essai a été fait pour étudier l'action de l'hypochlorite de soude sur l'acétyl-1 hydroxy-2 naphthalène. J'ai obtenu un produit résineux noirâtre.

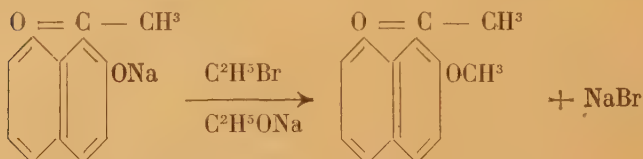
Préparation du méthoxy-2 acétyl-1 naphthalène.

Pour oxyder le groupement $\text{C}-\text{CH}^3$ en $\text{C}-\text{OH}$ par action de

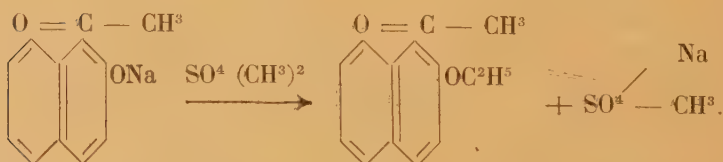


l'hypochlorite sur l'acétyl-1 hydroxy-2 naphthalène, il a fallu bloquer la fonction phénol OH placée en 2; pour cela, nous avons fait intervenir l'alcooylation de ce groupement, soit par le bromure d'éthyle, soit par le sulfate diméthylque.

L'action de ce dernier sur le produit aromatique s'est montrée plus satisfaisante :



et :



La première réaction se fait en présence d'alcoolate de sodium et sous pression; elle est assez difficile à la température du bain-marie et à la pression ordinaire. Je suis arrivé pourtant à isoler le dérivé éthoxy-2 acétyl-1 naphthalène avec un rendement tout à fait insuffisant (3 %).

Le produit ainsi obtenu fondait à 60-61°.

La deuxième réaction, c'est-à-dire l'alcooylation au moyen

du sulfate diméthylrique, marche très bien, au contraire; et avec un bon rendement.

La réaction est très simple et facile à effectuer, sous la pression ordinaire et à la température du bain-marie.

Elle se fait en milieu alcalin.

MODE OPÉRATOIRE. — 60 g. d'acétyl-1 hydroxy-2 naphthalène (1/3 de mol.) ont été dissous dans une solution de 18 g. de KOH à 10 %; on y ajoute ensuite 40 g. du sulfate diméthylrique.

Le liquide est agité mécaniquement; le bouchon du ballon est traversé par un agitateur mécanique pendant ce temps.

La réaction se traduit par un échauffement du liquide; on porte le ballon, surmonté d'un réfrigérant ascendant, au bain-marie pendant 3 heures; il se forme bientôt une huile jaunâtre qui gagne le fond du ballon.

On arrête l'opération au bout de ce temps et on jette l'ensemble du produit dans l'eau.

Le milieu doit être alcalin, et si, après cette opération, il reste acide, c'est que tout le sulfate diméthylrique n'a pas réagi et que la réaction n'est pas complète; il faut la compléter avec une solution de potasse à 10 % et refaire bouillir.

On jette donc la solution alcaline dans l'eau et l'extrait à l'éther.

Quand la réaction est complète, le produit éthéré ne contient que le corps méthoxy-2 acétyl-1 naphthalène, car l'acétyl-1 hydroxy-2 naphthalène est soluble dans la potasse 5-7 %.

On lave ensuite le produit éthéré avec une solution de KOH à 7-10 % pour enlever toute trace du corps naphtolique.

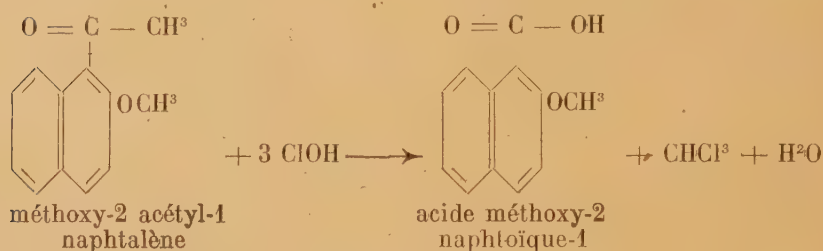
La solution éthérée ainsi obtenue, débarrassée de toutes ses impuretés, est chassée de son solvant.

Après le départ de l'éther, la masse se solidifie aussitôt.

La masse cristalline ainsi obtenue, qui est le méthoxy-2 acétyl-1 naphthalène, a été purifiée dans l'alcool. Elle fournit des cristaux blancs, légèrement jaunâtres, absolument purs et fondant à 56-57°. Witt et Braun [59] indiquent 57°5-58°.

Oxydation du méthoxy-2 acétyl-1 naphthalène au moyen de l'hypochlorite de soude.

L'hypochlorite de sodium ou de potassium réagit sur le groupement acétyl en coupant la molécule suivant la réaction :



L'oxydation doit se faire en milieu alcalin.

MODE OPÉRATOIRE. — Dans un ballon de 2 litres, muni d'un réfrigérant ascendant, on met une molécule de méthoxy-2 acétyl-1 naphthalène, à laquelle on ajoute une solution de 40 g. de KOH à 10 %, puis 500 cm³ d'une solution d'hypochlorite commercial (eau de javel).

Le corps n'est pas entièrement soluble dans ce milieu, on chauffe ensuite le ballon à l'ébullition pendant 3 heures. On doit tenir le milieu toujours alcalin.

Pendant l'ébullition, il se forme des gouttelettes huileuses, qui se séparent de la solution, et, après l'oxydation, gagnent le fond du ballon.

Après 3 heures d'ébullition, on laisse refroidir la solution.

Le produit est ensuite filtré, on acidifie la solution sodique filtrée par HCl; un précipité abondant d'acide naphthoïque-1 méthoxy-2 apparaît.

On filtre, et le précipité ainsi obtenu a été cristallisé dans l'alcool. Il est légèrement soluble dans ce solvant et on obtient des cristaux blancs, légèrement jaunâtres, fondant à 173-174°. Bodroux [60] indique 176°.

C'est bien le corps indiqué.

Pour passer ensuite à l'acide hydroxy-2 naphtoïque-1, il a fallu traiter le corps précédent par l'acide iodhydrique de façon à lui enlever le groupement CH^3 et le remplacer par 1 atome d'hydrogène.

Transformation du groupement méthoxy en hydroxy au moyen de l'acide iodhydrique.

On sait que, d'après la méthode de Zeisel, on peut doser le groupement CH^3 en le traitant avec l'acide iodhydrique.

Cet acide réagit sur le groupement méthoxy suivant la formule :



L'appareil était simplement composé d'un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant muni d'un tube de dégagement.

Les gaz dégagés sont conduits dans une solution de nitrate d'argent; le précipité AgI formé indique un procédé de dosage.

MODE OPÉRATOIRE. — On met dans le ballon 20 g. du corps : acide méthoxy-2 naphtoïque-1, auquel on ajoute une solution concentrée d'acide iodhydrique fraîchement préparé par action de l'eau sur l'iode en présence du phosphore rouge ($\text{Eb} = 127^\circ$).

On fait bouillir le mélange pendant une heure.

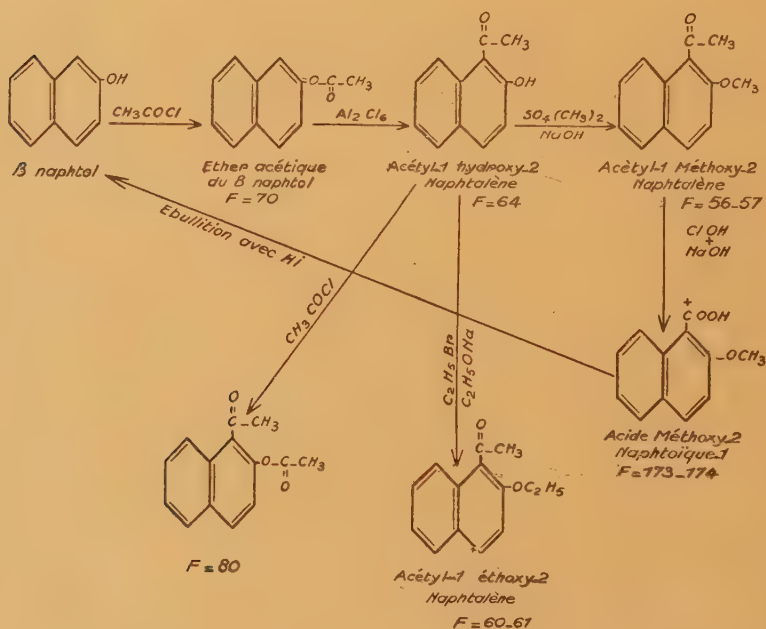
J'attendais comme résultat de la réaction un acide naphtol, mais, contrairement à mon attente, je n'ai recueilli que le β -naphtol.

En effet, l'acide méthoxy-2 naphtoïque-1, par suite de son instabilité, perd à la fois et le groupement CH^3 et du gaz carbonique : il se transforme presque entièrement en β -naphtol, point de départ de cette série de manipulations.

CONCLUSION

1° Nous voyons, par cette synthèse, que l'action du chlorure d'aluminium amène quantitativement la transposition du radical -C-CH_3 et qu'à la fin de l'opération nous retombons sur le corps dont nous sommes partis.

2° J'ai obtenu cependant des modes de préparation de différents corps intermédiaires de cette synthèse avec des rendements presque toujours quantitatifs et des méthodes faciles à réaliser.



BIBLIOGRAPHIE

1. BAEYER. — *Ber.*, 1885, 18, 2277.
2. HÜCKEL. — *Theoretische Grundlagen der Org. Chem.* Leipzig, 1934, 60.
3. SACHS. — *Ber.*, 1890, 23, 1365; *Z. Physik Chem.*, 1892, 10, 203; 1893, 11, 185.
4. RUZICKA et GRIGNARD. — *Traité de chimie organique.* Paris, Masson, 1935, III, 491.
5. MOHR. — *J. prakt. Chem.*, 1918, 2, 98, 321.
6. HÜCKEL. — *Ann.*, 1925, 441, 1.
7. ZELINSKI TUROW MOLLAK. — *Ber.*, 1925, 58, 1292.
8. CHAUSSIN et MILLY. — *Diplômes d'études supérieures.* Paris, 1935-1936.
9. DELÉPINE et MOREAU. — *C. R.*, 1935, 201, 1301; 1936, 202, 995.
10. DUPONT. — *Bull. Soc. chim.*, 1936, 3, 1021.
11. PALFRAY. — *C. R. de l'Acad. des sc.*, 1938.
12. RANEY. — *Brevet américain*, 1, 628, 190, 19 mai 1927; *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, 54, 4116.
13. GWYER. — *Z. Anorg. Chem.*, 1912, 57, 113.
14. FAUCONNAU. — *Bull. Soc. chim.*
15. BOUGAULT, CATTELAINE et CHABRIER. — *Bull. Soc. chim.*, 1938, 5, 1700.
16. DUBRISAY. — *J. Chim. Phys.*, 1928, 25, 581.
17. DUPONT. — *Bull. Soc. chim.*, 1936, 3, 1025.
18. BOURGUEL. — *Bull. Soc. chim.*, 1927, 41, 1446.
19. DELÉPINE et MOREAU. — *C. R.*, 1935, 201, 1301; *Bull. Soc. chim.*, 1937, 4, 39.
20. BERTHELOT. — *Bull. Soc. chim.*, 2, 28, 498.
21. SABATIER et SENDERENS. — *C. R.*, 1901, 132, 210.
22. SKITA et MEYER. — *Ber.*, 1912, 45, 3589; WILLSTÄTER et HATT, 1912, 45, 1471.
23. ZELINSKI. — *Ber.*, 1911, 44, 3123.
24. BAMBERGER. — *Ann.*, 1890, 257, 1.
25. WOOSTER et SMITH. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, 53, 179.

26. BERGMANN et SCHLEUK. — *Ann.*, 1928, 463, 91.
 27. WILLSTÄTER et HATT. — *Ber.*, 1912, 46, 1471; WILLSTÄTER et KUIG, *Ber.*, 1913, 46, 527; WILLSTÄTER et SEITZ, *Ber.*, 1923, 56, 1388.
 28. MAILLARD. — Thèse Paris, 1934.
 29. LINSTAD et MILLIDGE. — *J. Chem. Soc.*, Londres, 1937, 1146.
 30. RUZICKA. — *Helv. Chim. Act.*, 1936, 19, 419.
 31. KINDLER et GEHLHAAR. — *Arch. der Pharm.*, 1936, 274, 377.
 32. GRAEBE et GUYE. — *Ber.*, 1883, 16, 3028.
 33. Tables annuelles des constantes physiques. Effet Raman, XII, 104.
 34. HÜCKEL. — *Ann.*, 1926, 451, 109.
 35. Organics Syntheses, VIII, 92.
 36. ZELINSKY. — *Ber.*, 1925, 58, 1296; 1922, 2, 1299.
 37. LINSTAD et JONES. — *J. Chem. Soc.*, Londres, 1936, 616.
 38. NEUTZESCU et COUTUMIARI. — *Ber.*, 1932, 65, 1449.
 39. NEUTZESCU et CHICOS. — *Ber.*, 1933, 66, 970.
 40. MAGAT. — Effet Raman, XI, 74; XII, 104.
 41. BUCHHEIM. — Dissert. Leipzig, 1935.
 42. JATKAR. — *Indian J. Phys.*, 1935, 9, 545.
 43. GODCHOT et CANALS. — *C. R.*, 1932, 194, 176.
 44. MILLER et PIAUX. — *C. R.*, 1933, 187, 412.
 45. BAMBERGER et LADTER. — *Ber.*, 1890, 23, 197.
 46. IPATIEFF. — *Ber.*, 1907, 40, 1286.
 47. BROCHET et CORNUBERT. — *Bull. Soc. chim.*, 1922, 4, 31, 1285.
 48. HÜCKEL. — *Ann.*, 1933, 502, 110.
 49. CHAUSSIN. — Diplôme d'études supérieures. Paris, 1934, 14.
 50. PALFRAY. — *C. R.*, 1938, 206, 1976.
 51. IPATIEFF. — *Ber.*, 1907, 40, 1288.
 52. LEROUX. — *Ann. chim.*, 1910, 8, 21, 486.
 53. HÜCKEL. — *Ann.*, 1926, 451, 132; *Roth. Ann.*, 1925, 441, 48.
 54. WILLSTÄTER. — *Ber.*, 1921, 54, 121.
 55. LEROUX. — *C. R.*, 1904, 139, 672.
 56. FRIESS. — *Ber.*, 1921, 54, 709.
 57. STAUGHTON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, 57, 202.
 58. FRIESS et SCHIMMELSMIDT. — *Ber.*, 1925, 58, 2835.
 59. WITT et BRAUN. — *Ber.*, 1914, 47, 3329.
 60. BODROUX. — *Bull. Soc. chim.*, 1904, 3, 31, 32; ROUSSET, *Bull. Soc. chim.*, 1897, 3, 17, 311.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

Composés organiques de l'hydrogène lourd.

Vu :
Le Président,
TRUCHET.

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. MERCIER.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Bordeaux,
G. BOUSSAGOL.

